



TITLE:

濃厚塩および中性配位子共存下の
液々界面イオン移動の液滴電極ポ
ーラログラフィーによる研究(
Dissertation_全文)

AUTHOR(S):

小倉, 薫

CITATION:

小倉, 薫. 濃厚塩および中性配位子共存下の液々界面イオン移動の液滴
電極ポーラログラフィーによる研究. 京都大学, 1993, 博士(理学)

ISSUE DATE:

1993-05-24

URL:

<https://doi.org/10.11501/3067530>

RIGHT:

| |
|------|
| 新 制 |
| 理 |
| 827 |
| |
| 京大附図 |

学 位 申 請 論 文

小 倉 薫

学位申請論文

濃厚塩および中性配位子共存下の液々界面イオン移動の

液滴電極ポーラログラフィーによる研究

小倉 薫

目次

| | | |
|-------|------------------------------|----|
| 第 1 章 | 緒 言 | 1 |
| 第 2 章 | 実 験 | 7 |
| 第 3 章 | 結 果 と 考 察 | |
| 3.1 | 濃厚塩の存在する水溶液から 有機溶液へのイオン移動 | 12 |
| 3.2 | 中性配位子によって促進された 液々界面イオン移動 | 33 |
| 第 4 章 | 結 言 | 53 |
| | 謝 辞 | 55 |
| | 引用文献 | 56 |
| | 図 と 表 | |

第 1 章 緒 言

互いに混じり合わない 2 液の界面を横切ってイオンが移動すると、イオンは電子と同様に電荷を担っているので電流が流れることになる。また、イオン移動量に応じて界面電位差が変化する。このイオン移動量と界面電位差の変化とを同時にボルタモグラムとして測定する手法が液々界面イオン移動ボルタンメトリー(VITIES)である [1 16]。同法によれば、単イオンの界面移動反応を観察できるので、移動するイオンの同定と移動エネルギーの評価が容易であり、移動速度に関する知見も得られる。したがって、同法は、液／液分配平衡、液／液界面電位差、膜電位などの動的解釈、イオノフォアや界面活性剤に促進されたイオン移動の理解、界面構造およびそれへの界面吸着剤の影響の解析、界面電位差振動機構の解明、イオン-溶媒相互作用の見積理、イオンの定量分析など、溶液化学、電気化学、生化学、分析化学にわたる幅広い研究分野に応用されている。なお、これらの研究を通して、液々界面イオン移動ボルタモグラムの解析も従来のボルタンメトリーにおけるボルタモグラムの解析法と同様

な概念、理論によって行いうることが明らかとなっている。

本研究では、上記のような特徴を有するVITIESを、溶液化学的、分析化学的に興味深い2つの現象の解明に適用した。

第1は「濃厚塩水溶液中の希薄イオンの溶存状態と有機相への移動」についてである。

アルカリ金属やアルカリ土類金属イオンのハロゲン化物塩など、親水的なイオンにより構成される塩は水に極めて良く溶解する。このような濃厚塩水溶液の物性や濃厚塩水溶液中の塩構成イオンの溶存状態は、電気電導度、ポテンシオメトリー、粘度あるいは蒸気圧測定などの手法によって幅広く研究され、塩構成イオンの水和による水の活量の減少、それに伴う塩構成イオンの平均活量係数の増大、イオン対やクラスターの生成が報告されている[17-28]。しかし、多くの研究にも関わらず、濃厚塩水溶液中では、溶質-溶媒、溶質-溶質相互作用が複合して働くため、濃厚塩水溶液の一般的な特徴を把握しているとは言い難い。

いま、やや疎水的なイオン(i^2)を希薄に含む水溶液中に親水性塩

を多量に加えると、 i^2 は容易に脱水和されるなど、その溶存状態は大きく変化すると考えられる[17,18]。従って、濃厚塩水溶液中の i^2 の溶存状態を研究することによって、濃厚塩水溶液の物性の解明がより進展すると期待される。一方、分析化学においては、 i^2 の溶存状態におよぼす塩効果は、塩析効果として、沈澱率や抽出率の向上に広く利用されているので、 i^2 の溶存状態の変化に関する研究は分離分析化学の発展にとっても重要な課題の一つである。但し、濃厚塩水溶液中の希薄 i^2 の挙動を測定する手法は限られており、さきに述べた塩構成イオンの溶存状態の研究のための諸手法を適用することはできない。従来、このような研究は、比色法やボルタンメトリあるいはポーラログラフィーなどによって成されており、共存塩濃度(C_{salt})の増加による i^2 の溶存状態変化が水和の減少を考慮して議論されている[29-31]。しかし、これらの手法の適用できる目的イオンや塩イオンには限りがある。

著者は、VITIESでは支持電解質としてW中にかなり高濃度の親水塩(1 M 程度)を添加してイオンの Org への移動を観察しているのである

から[7-12]、同法は濃厚塩水溶液中希薄イオンの優れた研究法たり得ると考え、a) アルカリ金属、アルカリ土類金属イオンなどの比較的小さなイオンおよび b) かさ高い各種アルキルアンモニウムイオンのW/Org間移動をW中の共存塩の種類と濃度を変えて系統的に測定した。

なお、関連した研究として、Gebiewiczら[32]とKontturiら[33]は、VITIESを用いてW中の支持電解質濃度の増加によるボルタモグラム電位窓の広がりを観察し、Kirkwoodの塩析理論[34]とScaled particle theory[35]に基づいて考察している。

第二は、「中性配位子に促進された液々界面イオン移動」についてである。

VITIESもイオン対抽出法[36,37]も共にWとOrgの間のイオン移動を取り扱う。イオン対抽出における目的イオンの移動は対イオンの添加によって実現されるが、VITIESでは2溶液間に印加した電位差あるいは電流によってイオン移動を生じさせる[1-16]。このためVITIESでは、対イオンの影響を受けることなく目的イオンのみの移

動反応を調べることが出来る。また、VITIESによれば界面イオン移動の直前あるいは直後の錯生成のような、界面近傍で生じる反応についての情報も得られる[13,15,39-44]。

上で述べたような他に類を見ない利点を有しているため、VITIESはすでに1,10-phenanthroline誘導体[13,39,40]やdithizone[41]あるいは4-acyl-5-pyrazolone類[42]による金属イオンの溶媒抽出過程の解析に用いられている。また、SamecとPapoff[15]、DoeとFreiser[40]、Matsudaら[43]あるいはKakiuchiとSenda[44]によってOrg中の中性配位子によるイオンの促進移動のボルタモグラムの理論式も提案されている。

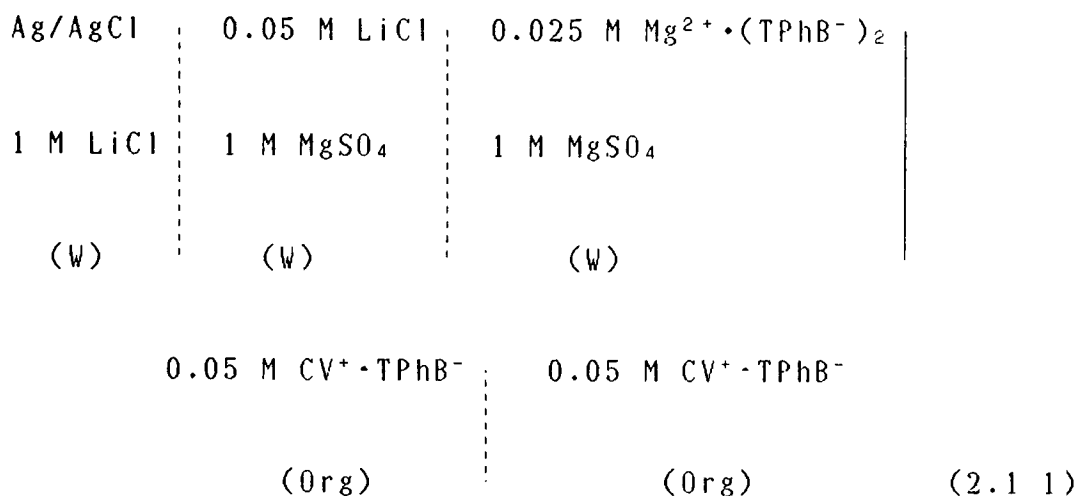
著者は、図1-1に示すような多座配位ホスフィンオキシド類(P0)をOrgに加えれば、アルカリ金属イオンやアルカリ金属イオンのような、かなり親水的なイオンであっても、そのW/Org界面移動ボルタモグラムの測定できることを見出し、ボルタモグラムに立脚して、P0に促進された金属イオン M^z のW/Org間移動機構、Org中界面近傍およびOrg母液中での M^z -P0の錯体の構造、Org中での M^z -P0錯体の安定度定

数など、選択的イオン分離法の開発の上で重要な知見を得た。なお、
P0は分子内に電子密度が極めて高いホスホリル基を有しており、
 M^z と安定な錯体を生成する中性配位子である。

第2章 実 験

2.1 イオン移動ポーラログラムの測定

本研究では、イオン移動ボルタモグラムをVITIESの一手法である電流規制液滴電極ポーラログラフイーによって測定した[7,8]。ポーラログラムの測定には、図2.1-1に示したような4電極式液滴電極電解セルを用いた[8]。液滴電極では、水溶液だめの高さを調節することにより流速を調節したWをキャピラリーを通してOrg中へ液滴として流出させる。Wの比重がOrgのそれよりも大きい場合は水溶液滴下型セル（図2.1-1a）を用い、WがOrgより軽い場合は水溶液浮上型セル（図2.1-1b）を使用した。これらのセルの4電極のうちCE1とCE2はイオン移動電流（I）を制御するために、RE1とRE2は界面電位差（ ΔV ）を測定するために用いた。CE1、CE2、RE1は銀／塩化銀電極であり、RE2は式(2.1-1)に示したテトラフェニルボレートイオン選択性電極（TPhBE）である。



ここで、 CV^+ はクリスタルバイオレットイオンを指す。

ポーラログラムは、 I をCE1とCE2間にガルバノスタットを用いて印加し、 I に応じたイオン移動のために変化する ΔV をポテンシオメーターで測定することにより記録した。電流規制法によれば目的界面における ΔV と I の関係を電位規制法よりも正確にかつ簡便に測定することが出来る[7]。

本論文では、 ΔV をTPhEに対する電位差として表してある。ここでTPhEとはテトラフェニルアルソニウムイオン(TPhAs^+)と TPhB^- の液間移動エネルギーはいかなる溶媒対であっても等しいという仮定[45,46]に基づいて定義された電位基準であり、TPhEはイオン移動エネルギーゼロの電位と考えられている。W/2-nitropropane (NP)、

W/nitrobenzene (NB) 界面の場合、TPhEはTPhBEに対してそれぞれ
-0.33、 -0.35 Vであった。

以上の全ての電気化学的測定は、 25 ± 0.5 °Cで行った。

W中でのイオン対生成の程度を調べるために、各種塩を含むWの電気
導度の測定を 25 ± 0.1 °Cで行った。

Wの粘度はOstwald型粘度計を用いて 25 ± 0.5 °Cで測定した。

2.2 イオンの液々分配の測定

金属イオン M^z の ClO_4^- によるイオン対抽出について(1) NB中のPO
の初期濃度 C_{PO}^0 がW中の M^z の初期濃度 C_M^0 より大過剰の条件

($C_{PO}^0 \gg C_M^0$)と(2) C_M^0 が C_{PO}^0 より大過剰の条件($C_M^0 \gg C_{PO}^0$)で

検討した。条件(1)での実験では、 10^{-5} Mの M^z と 10^{-3} Mの $NaClO_4$

あるいは $LiClO_4$ を含むW 10 mlと 5×10^{-5} から 10^{-2} MのPOを含むNBを

25 °Cの恒温振とう機中で1時間振とうした。条件(2)の実験では、

M^z の過塩素酸塩 1 M を含むW 10 mlと 5×10^{-5} から 10^{-2} MのPOを含む

NBを1時間振とうした。振とう時間1時間は、分配平衡の達成のため

に充分であることは別途確認した。振とう後、遠心分離により分

相し、誘導結合アルゴンプラズマ発光分光光度計を用いてWとNB中のM²の濃度を測定した。なお、NB中のM²は10⁻³ M HCl水溶液で逆抽出した後、測定した。

2.3 試薬

Org中の支持電解質のCV⁺·TPhB⁻は次の方法で調製した。等量のCV⁺·Cl⁻とNa⁺·TPhB⁻をそれぞれメタノールに溶かした後、両溶液を混合してCV⁺·TPhB⁻の沈澱とする。この沈澱を沪別乾燥した後、1,2-ジクロロエタンで溶解し、多量のメタノールに滴々注ぎ込むことによって再結晶した。

n-alkylammoniumイオン {CH₃(CH₂)_nCH₂NH₃⁺} はn-alkylamine (pK_a=10.56-10.64 [47]) と等モルの塩酸を混合して調製した。

図1 1に示したP0は次の方法にしたがって合成した[48-50]。

bis(diphenylphosphinyl)methane (BDPPM) とbis(diphenylphosphinyl)ethane (BDPPE) はそれぞれ、bis(diphenylphosphino)methaneとbis(diphenylphosphino)ethaneを過酸化水素水で酸化して得た。tetraphenyldiphosphine P,P'-dioxide (TPDPDO)

は tetraphenylbiphosphine をベンゼン中で空気酸化して得た。bis-(diphenylphosphino)methane と hexamethylphosphoramide から tris(diphenylphosphino)methane を合成し、過酸化水素水で酸化して tris(diphenylphosphinyl)methane (TDPPM) を得た。

NP と NB は 200 mesh の活性アルミナを詰めたカラムを通して精製した。

その他の試薬は市販の特級試薬を用いた。

2.4 装置

ポテンシオスタット／ガルバナスタット、ポテンシオメーター、関数発生器、X-Yレコーダーはそれぞれ北斗電工(株)製の Model HA-501、Model HA-105、Model HB-104、横河北辰(株)製 Type 3086 を用いた。電気伝導度の測定には、堀場制作所(株)製の DS-12 を用い、液々分配後のイオンの定量には日本ジャーレルアッシュ(株)製の ICAP-500 を使用した。恒温振盪機はタイテック(株)製 BR-30L を用いた。

第3章 結果と考察

3.1 濃厚塩の存在する水溶液から有機溶液へのイオン移動

3.1.1 イオン移動ボルタモグラム半波電位 $\Delta V_{1/2}$ と i^z の W 中の化学ポテンシャルの関係

W と Org 中でのイオン対生成を考慮に入れると W/Org 界面のイオン移動ポーラログラムは次の式で表すことが出来る[10]。

$$\begin{aligned}\Delta V = & \Delta \phi_{org}^0 + (RT/zF) \ln(\gamma_{\pm, org} / \gamma_{\pm, w}) \\ & + (RT/zF) \ln[(1 + K_w C_Y \gamma_{\pm, w}^2) / (1 + K_{org} C_Y \gamma_{\pm, org}^2)] \\ & + (RT/zF) \ln(D_w / D_{org})^{1/2} + (RT/zF) \ln[(I_{LC} - I) / (I - I_{LA})]\end{aligned}\quad (3.1.1)$$

ここで、 $\Delta \phi_{org}^0$ は標準ガルバニ電位差、R はモル気体定数、T は絶対温度、F は Faraday 定数、 C_Y と $C_{Y'}$ は W 中および Org 中の対イオン Y と Y' の濃度、K はイオン対 $i^z \cdot Y^{z-}$ の生成定数、D は解離した i^z とイオン対をつくっている i^z の平均拡散係数、 I_{LC} あるいは I_{LA} は陰極あるいは陽極限界電流、I はイオン移動電流である。下付きの W と Org は W 中と Org 中を示す。W 中の i^z と Y の活量係数あるいは Org 中の i^z と Y' の

それは、それぞれW中の塩の平均活量係数 ($\gamma_{\pm w}$) あるいはOrg中の支持電解質のそれ ($\gamma_{\pm org}$) に等しいと仮定した。

式(3.1-1)では、液間電位差は測定精度と比べても大きくはないので無視した。例えば、Henderson式[51]に基づいて、1 M LiCl中およびx M MgCl₂中のイオンの拡散係数[52,53]を用いて計算した銀ノ塩化銀電極の内部溶液である1 M LiClとx MのMgCl₂を含むWとの液間電位差は次のようであった： 10.7 mV (x=0.1)、-4.9 mV (x=0.5)、+4.1 mV (x=1)、+6.4 mV (x=2)、+3.9 mV (x=4)。

ポーラログラムの半波電位 $\Delta V_{1/2}$ は

$$\begin{aligned} \Delta V_{1/2} = & \Delta \phi_{org}^0 + (RT/zF) \ln(\gamma_{\pm org} / \gamma_{\pm w}) \\ & + (RT/zF) \ln[(1+K_w C_Y \gamma_{\pm w}^2) / (1+K_{org} C_Y \gamma_{\pm, org}^2)] \\ & + (RT/zF) \ln(D_w / D_{org})^{1/2} \end{aligned} \quad (3.1-2)$$

式(3.1-2)を式(3.1-3)を考慮して書き直せば、式(3.1-4)のようになる。

$$\Delta \phi_{org}^0 = \Delta G_{tr}^0 / zF = (\mu_{org}^0 - \mu_w^0) / zF \quad (3.1-3)$$

$$\Delta V_{1/2} = [\mu_i^0 + RT \ln \gamma_{\pm} - RT \ln(1 + K C_Y \gamma_{\pm}^2)]_{org} / zF$$

$$\begin{aligned}
& [\mu_i^0 + RT \ln \gamma_{\pm} - RT \ln(1 + KC_Y \gamma_{\pm}^2)]_w / zF \\
& + (RT/zF) \ln(D_w/D_{org})^{1/2}
\end{aligned} \tag{3.1-4}$$

ここで、 $\Delta G_{tr, i}^0$ はWからOrgへの i^z の標準移動自由エネルギーであり、 μ_i^0 は標準溶媒和自由エネルギー $\Delta G_{sol, i}^0$ に依存する標準化学ポテンシャルである[54]。

イオンの移動を観察する際には有機相の組成は変えていないので、式(3.1-4)の右辺第一項は一定であると考えられる。このため、共存塩濃度 C_{salt} が x Mと a Mのときに得られた $\Delta V_{1/2}$ の差 $\Delta(\Delta V_{1/2})$ は式(3.1-5)で与えられる。

$$\begin{aligned}
\Delta(\Delta V_{1/2}) &= \Delta V_{1/2, x} - \Delta V_{1/2, a} \\
&= [\mu_i^0 + RT \ln \gamma_{\pm} - RT \ln(1 + KC_Y \gamma_{\pm}^2)]_{w, a} / zF \\
&\quad - [\mu_i^0 + RT \ln \gamma_{\pm} - RT \ln(1 + KC_Y \gamma_{\pm}^2)]_{w, x} / zF \\
&\quad + (RT/zF) \ln(D_{w, x}/D_{w, a})^{1/2}
\end{aligned} \tag{3.1-5}$$

式(3.1-5)は、 $D_{w, x}$ と $D_{w, a}$ が分かれば、 a Mの塩が存在するWから x Mの塩が存在するWへの i^z の移動エネルギー $\Delta G_{tr, a \rightarrow x}$ を $\Delta(\Delta V_{1/2})$ に基づいて見積ることが出来ることを示している。

$$\Delta G_{tr,a \rightarrow x} = -zF\Delta(\Delta V_{1/2}) + RT \ln(D_{w,x}/D_{w,a})^{1/2} \quad (3.1-6)$$

一般に、 ΔG^0_{solv} は静電的な寄与 ($\Delta G^0_{solv}(el)$) と非静電的な寄与 $\{\Delta G^0_{solv}(non-el)\}$ の和であると考えられる[10,54]。

$$\Delta G^0_{solv} = \Delta G^0_{solv}(el) + \Delta G^0_{solv}(non-el) \quad (3.1-7)$$

$\Delta G^0_{solv}(el)$ は i^z と溶媒間に働く長距離相互作用（例えば、Bornタイプの相互作用）[54]やイオン-双極子相互作用[17]によるものである。 $\Delta G^0_{solv}(non-el)$ は i^z を溶媒中に挿入するための空孔形成のエネルギーであり、 i^z の体積に比例すると考えられている[10]。

3.1.2 濃厚塩水溶液からのイオン移動の可逆性

5×10^{-4} M NaClと5 M $MgCl_2$ を含むWから0.03 M $CV^+ \cdot TPhB^-$ を含むNPへの Na^+ の移動を示すポーラログラムを図3.1-1に示した。限界電流値 I_L は水溶液だめの高さの平方根に比例し、 5×10^{-5} から 10^{-3} Mの範囲で Na^+ の濃度にも比例した。ポーラログラムの対数解析 $\{\log[(I_L - I)/I] \text{ vs. } \Delta V\}$ は 0.059 ± 0.003 Vの傾きの直線を与えた。これらの結果は、 Na^+ のWからNPへの移動過程はポーラログラフ的に可逆であり、 Na^+ のW中での拡散によって律速されていることを

示す[8]。

Na⁺だけでなく3.1で取り扱った全てのイオン移動過程はたとえ濃厚塩がW中に共存していても可逆であることを確かめた。

3.1.3 濃厚塩溶液からのイオン移動の限界電流値

各種の i^z について、共存塩の種類や濃度を変えてポーラログラムを測定し、その限界電流値からIlkovič式[8]に従って算出した平均拡散係数 D_w が表3.1-1に示してある。ここで、ほとんどの i^z の D_w の5回測定による標準偏差は10%以内であった。

拡散種の半径と D_w の関係は、基本的にはStokes-Einstein式により表される[54] (k : ボルツマン定数、 η_w : Wの粘度)。

$$D_w = kT/(6\pi\eta_w R) \quad (3.1-8)$$

この式は拡散種の半径 R が一定であればWalden積 ($\eta_w D_w$) は不変であることを意味する。しかし、共存塩として $MgCl_2$ を用いた時、塩濃度 C_{salt} の増加により (とくに3 M以上では)、 Na^+ 、 Cs^+ 、 NH_4^+ のWalden積は表3.1-2に示したように増加した。これは、 i^z の脱水和による R の減少を反映している。共存塩が $Mg(NO_3)_2$ の場合、 C_{salt} の増

加により Cs^+ や NH_4^+ のようなやや bulky なイオンの Walden 積は減少し、水和 Cs^+ や水和 NH_4^+ よりも R が大きい化学種が濃厚 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中で生じていることを示唆する。 Cs^+ や NH_4^+ と同様に NO_3^- の脱水和が塩濃度の増加にともなって進行し、脱水和した Cs^+ や NH_4^+ と脱水和した NO_3^- がイオン対を生成したために、 R の大きい化学種となったと考えられる。 MgCl_2 溶液中での Cs^+ や NH_4^+ や $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中での Na^+ の塩濃度増加による Walden 積の増加は、 MgCl_2 溶液中での Na^+ のそれと比べると顕著ではない。これらの結果は濃厚塩溶液中では、 Cs^+ や NH_4^+ と Cl^- あるいは Na^+ と NO_3^- のイオン対もある程度生じていることを示唆するものである。

3.1.4 Wからの陽イオンの移動の移動におよぼす共存 MgCl_2 濃度の影響

$5 \times 10^{-4} \text{ M}$ の目的イオンと種々の濃度の MgCl_2 を含む W から NP への Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 、 NH_4^+ 、 tetramethylammonium (TMA^+)、 tetraethylammonium (TEA^+) の移動の $\Delta V_{1/2}$ を表 3.1-3 にまとめた。 TMA^+ と TEA^+ 以外の i^2 の移動を測定する場合は NP に $5 \times 10^{-3} \text{ M}$ のジベンゾ

18-クラウン-6 (DB18C6) を加えた。 C_{MgCl_2} が増加すれば、全ての i^z の $\Delta V_{1/2}$ は負移行し、 ΔG_{tr} は減少した。 TEA^+ 以外の一価陽イオンの $\Delta V_{1/2}$ の負移行は結晶あるいは熱化学的イオン半径[55] (r) が小さいほど顕著であった。

式(3.1-6)に基づき、表3.1-1に示した D_w を用いて計算した 0.1 M $MgCl_2$ を含む W から 5 M $MgCl_2$ を含む W への各種の i^z の移動エネルギー $\Delta G_{tr, 0.1 \rightarrow 5}$ を $z^2 r^{-1}$ の関数として図3.1-2に示した。一価陽イオンの i^z に関しては直線関係が認められる。

i^z の r が小さい場合、 ΔG_{tr} に対する $\Delta G^0_{solv}(non-el)$ の影響は無視できるので[9]、 C_{salt} 増加による ΔG_{tr} の変化は $\Delta G^0_{solv}(el)$ や γ_{\pm} あるいは W 中での i^z のイオン対生成などの寄与が複雑に絡み合っていると考えられる {式(3.1-5)を見よ}。これらの寄与の中で、 $\Delta G^0_{solv}(el)$ および i^z と共存対イオンとのクーロン力によって決まるイオン対生成は r^{-1} に比例する[17,56]。 γ_{\pm} は i^z よりも濃度が高い共存塩によって決まるため、 C_{salt} 増加による γ_{\pm} の変化は i^z の種類によらない。このため、図3.1-2の直線関係は

$\Delta G^{\circ}_{\text{sol}}(\text{el})$ とイオン対生成を考慮することによって理解できると推察される。TEA⁺の $\Delta G^{\circ}_{\text{tr}}(1-5)$ は、この直線から予想されるよりもかなり大きい。これは、TEA⁺の分子サイズが大きすぎて $\Delta G^{\circ}_{\text{sol}}(\text{non-el})$ を無視できないためと考えられる[10]。

図3.1-2のプロットは一価陽イオン i^+ の $\Delta G^{\circ}_{\text{tr}}$ におよぼすMgCl₂濃度の影響は、 i^+ が小さいほど顕著であることを意味するが、このことは i^+ の水和という観点から次のように説明出来る。 i^+ の周りの場の強さ z^2/r^{-1} はMg²⁺のそれよりも小さいため、濃厚なMg²⁺の共存により i^+ の脱水和が進行するが[18]、 r が小さい i^+ の方が大きい i^+ よりも強く水和するため、 C_{salt} 増加による水和状態の変化は、 r が小さい i^+ の方が大きい i^+ よりも著しい。

NPの代わりにNBを用い、イオノフォアとしてはDB18C6の代わりにバリノマイシンを用いて観測した $\Delta V_{1/2}$ を表3.1-3にまとめた。NBを用いた実験では、3 M MgCl₂を含むWとNBの比重が近い安定した液滴を形成することが出来ず、3 M MgCl₂では $\Delta V_{1/2}$ を観測することはできなかった。NBあるいはバリノマイシンを用いて測定した

$\Delta V_{1/2}$ より計算した $\Delta G_{tr, 0 \rightarrow 5}$ は NP あるいは DB18C6 を用いた場合のそれとほぼ同様であった。

3.1.5 各種共存塩存在下の W からのイオン移動および共存塩の種類の影響

MgCl₂、CaCl₂、SrCl₂、LiCl、Mg(NO₃)₂、MgBr₂、Ca(NO₃)₂ あるいは CaBr₂ が共存する W から NP へのイオンの移動の $\Delta V_{1/2}$ を表 3.1-3 に記載した。

共存塩陽イオン種の影響 各種の二価陽イオンより構成される塩化物塩を用いた場合の種々の i^2 の $\Delta G_{tr, 0 \rightarrow x}$ を、式 (3.1-6) によって計算し、結果を図 3.1-3 に $C_{salt}(x)$ の関数としてプロットしてある。r が大きければ、 $\Delta G_{tr, 0 \rightarrow x}$ は C_{salt} の増加によってほとんど変化しなかった。また、塩化物塩を構成する二価陽イオンの種類によって $\Delta G_{tr, 0 \rightarrow x}$ は大きくは影響されないが、厳密にいうと、塩の二価陽イオンが親水的であれば、 $\Delta G_{tr, 0 \rightarrow x}$ におよぼす C_{salt} の影響は幾分大きい。

共存塩陰イオン種の影響 次に、各種の一価陰イオンの Mg²⁺ 塩

共存下の i^z の $\Delta V_{1/2}$ を測定し、共存陰イオンの影響を調べた。

図3.1-4には MgCl_2 、 MgBr_2 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ を共存塩としたときの $\Delta V_{1/2}$ から計算した $\Delta G_{\text{tr},0 \rightarrow x}$ と C_{salt} の関係が示してある。水中の塩として MgBr_2 を用いたとき、 TMA^+ 以外の全ての i^z の $\Delta G_{\text{tr},0 \rightarrow x}$ は MgCl_2 を用いた場合とほぼ同様であった。 TMA^+ のずれは、後で述べるように、 TMA^+ と Br^- の間に働く分散相互作用が大きいため MgCl_2 では無視できた $\Delta G^{\text{sol}}_{\text{sol}}(\text{non-el})$ の寄与を MgBr_2 では無視できないことに起因する。 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ を用いたときには、全ての i^z の $\Delta G_{\text{tr},0 \rightarrow x}$ が、 MgCl_2 を用いた場合のそれより小さかった。

i^z と塩を構成する陰イオンとのイオン対生成の $\Delta G_{\text{tr},0 \rightarrow x}$ への影響を、水の活量 (a_w) によって決まる i^z の水和エネルギー変化 [19,57] と区別して評価するために、 $\Delta G_{\text{tr},0 \rightarrow x}$ を $\log a_w$ に対してプロットしたのが図3.1-5である。ここで、 $\Delta G_{\text{tr},0 \rightarrow x}$ は γ_{\pm} に対して補正してある。

MgCl_2 あるいは MgBr_2 の濃度の増加のよって $\log a_w$ が 0 から -0.05 へ減少したとき、 Na^+ の $\Delta G_{\text{tr},0 \rightarrow x}$ は、それぞれ 0 から $4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ あ

るいは0から $3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ へと増加した。 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ を用いたときの

$\Delta G_{\text{tr}, \theta \rightarrow x}$ の増加は、 MgCl_2 や MgBr_2 の場合より少なく、 $\log a_w$ が

-0.05以下では減少した。 Na^+ よりもイオン半径が大きい Cs^+ や NH_4^+ で

は[55]、 $\log a_w$ が0から -0.02へと減少したことによる

$\Delta G_{\text{tr}, \theta \rightarrow x}$ の増加は Na^+ の場合よりも小さく、 MgCl_2 を用いた場合

でさえ、 $\log a_w$ が約 -0.05以下では減少に転じた。 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ を用いた

場合の $\Delta G_{\text{tr}, \theta \rightarrow x}$ の減少は MgCl_2 を用いた場合のそれよりも顕著で

あった。

$\Delta G_{\text{tr}, \theta \rightarrow x}$ の変化が i^z の W 中での水和状態の変化のみによるもの

とすれば、 $\Delta G_{\text{tr}, \theta \rightarrow x}$ は水の活量の減少により増加し、この増加

は塩の種類によらないはずであると考えると、図3.1-5の結果は、

C_{salt} の増加が i^z の水和の減少を引き起こすだけでなく、共存陰イオ

ンとのイオン対生成をも促進することを暗示する。イオン対生成に

よる i^z の W 中での安定化が高濃度領域における $\Delta G_{\text{tr}, \theta \rightarrow x}$ の減少と

共存陰イオンの違いによる $\Delta G_{\text{tr}, \theta \rightarrow x}$ の差の原因である。

図3.1-5の結果は、同じ陰イオンとのイオン対生成は NH_4^+ や Cs^+ の

方が Na^+ よりも顕著であり、 TMA^+ 以外の i^2 と NO_3^- とのイオン対生成の程度は Cl^- や Br^- とのそれよりも大きいことを示す。このことは表3.1-2のWalden積によってだけでなく、次のような事実によっても支持される。(1) イオン半径が大きい陽イオンの方は、W中で陰イオンとイオン対生成しやすく、また高濃度の親水性電解質の共存のより容易に脱水和されることがラマンスペクトルの測定から明らかにされている[18,25,26]。(2) Della Monicaら[58]によって提案された式に基づいて、種々の濃度の MgCl_2 、 CaCl_2 、 SrCl_2 を含むWに関する相対電導度 Λ/Λ_0 と相対粘度 η_0/η の関係をプロットしたところ、図3.1-6に示したように傾き0.68の直線となり、イオン間の会合がないことを示した[59]。しかし、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ や $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ を含むWでの直線の傾きは、それぞれ0.2と0.4であり、このようなW中ではイオン間会合が生じていることを示唆した。(3) 硝酸塩の平均活量係数は同じ濃度の塩化物塩や臭化物塩のそれよりも小さく[19]、陽イオンと NO_3^- の間の会合を支持する。

3.1.6 かさ高い(bulkyな)イオンの移動におよぼす塩効果

5×10^{-4} M の目的イオンと種々の塩を含むWからNPへの n -alkyl ammoniumイオン $\{\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{NH}_3^+\}$ の移動の $\Delta V_{1/2}$ を表3.1-4にまとめた。

Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} の塩化物塩を共存塩とした場合、同じ塩濃度であれば $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{NH}_3^+$ の $\Delta V_{1/2}$ は、塩を構成する陽イオンの種類によらずほぼ同一であり、 C_{salt} 増加により負移行した。 C_{salt} が一定であれば、 $\Delta V_{1/2}$ は n の増加により直線的に負移行した。

塩化物塩の代わりに臭化物塩や硝酸塩を用いたとき、塩の陽イオンの種類によって $\Delta V_{1/2}$ に差が生じた。例えば C_{salt} が3 Mのとき、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{NH}_3^+$ の $\Delta V_{1/2}$ は MgCl_2 では+0.041 V であり、 CaCl_2 、 SrCl_2 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 CaBr_2 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ではそれぞれ、+0.051、+0.045、+0.089、+0.063、+0.087 V であった。また、 C_{salt} あるいは n の増加による $\Delta V_{1/2}$ の負移行は塩化物塩でのそれよりも小さくなった。

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{NH}_3^+$ の電荷は CH_2NH_3^+ 基の周りに極在化しており $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n$ 基はほぼ中性であるから[60]、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{NH}_3^+$ のWからNPへの ΔG_{tr} は、 CH_2NH_3^+ 基による $\Delta G_{tr}(\text{el})$ と $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n$ 基による

$\Delta G_{tr}(\text{non-el})$ の寄与に分けることが出来る[10] {式(3.1 7)を参照せよ}。

$$\Delta G_{tr} = \Delta G_{tr}(\text{el}) + \Delta G_{tr}(\text{non-el}) \quad (3.1-9)$$

n が異なっても $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{NH}_3^+$ の pK_a はほとんど変わらないことより[47]、 CH_2NH_3^+ 部分の電荷密度は n によらず一定で、 n が変わっても $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{NH}_3^+$ の移動への $\Delta G_{tr}(\text{el})$ の寄与は不変であると見なせる。

$\Delta G_{tr}(\text{non-el})$ に対する共存塩濃度の影響を評価するために、
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{q+1}\text{CH}_2\text{NH}_3^+$ と $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_q\text{CH}_2\text{NH}_3^+$ の ΔG_{tr} の差
 $\{\Delta G_{tr}(\text{CH}_2)\}$ を共存塩濃度を変えて調べた。ここで、
 $\Delta G_{tr}(\text{CH}_2)$ は CH_2 の移動エネルギーに相当する。

$$\begin{aligned} \Delta G_{tr}(\text{CH}_2) &= \Delta G_{tr, n=q+1} - \Delta G_{tr, n=q} \\ &= zF\Delta V_{1/2, n=q+1} - RT/2 \ln(D_{w, n=q+1}/D_{org, n=q+1}) \\ &\quad [zF\Delta V_{1/2, n=q} - RT/2 \ln(D_{w, n=q}/D_{org, n=q})] \\ &= zF(\Delta V_{1/2, n=q+1} - \Delta V_{1/2, n=q}) \quad (3.1 10) \end{aligned}$$

本式において、 w 中と org 中の目的イオンの拡散係数の比 D_w/D_{org} は n

によらないものとした。計算結果を表3.1-4に記した。また、共存塩を0.1 M 含むWからx M 含むWへのCH₂の移動エネルギー

$\Delta G_{tr}(\text{CH}_2)_{0 \rightarrow x}$ を式(3.1 11)を用いて計算し、結果を図3.1 7にプロットした。

$$\Delta G_{tr}(\text{CH}_2)_{0 \rightarrow x} = \Delta G_{tr}(\text{CH}_2)_{0 \rightarrow 1} + \Delta G_{tr}(\text{CH}_2)_x \quad (3.1 11)$$

ここで、 $\Delta G_{tr}(\text{CH}_2)_{0 \rightarrow 1}$ を標準としたのは、 $C_{salt}=0.1 \text{ M}$ では

$\Delta G_{sol}(\text{non-el})$ に対する塩の影響は非常に小さく[61]、塩の種類によらなかったからである。塩化物塩の場合、 C_{salt} が増えれば

$\Delta G_{tr}(\text{CH}_2)_{0 \rightarrow x}$ は直線的に増加し、その傾きは0.32

$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} / C_{salt}$ であった。臭化物塩あるいは硝酸塩存在下における

$\Delta G_{tr}(\text{CH}_2)_{0 \rightarrow x}$ を同じ C_{salt} で比べると、塩化物塩でのそれよりも小さいことが分かった。

濃厚な塩を含むイオン強度 I_s の水溶液中の中性溶質の溶解度

S_{ns} は、しばしば次のような簡単な関係式に基づいて議論されてきた[61]。

$$\log(S_{ns}^0/S_{ns}) = K_s I_s \quad (3.1 12)$$

ここで、 S_{ns}^0 は中性溶質の純水中での溶解度、 K_s はKirkwood[34]によって提案された塩析定数である。式(3.1 12)は $I_s = I_a$ のWから $I_s = I_x$ のWへの中性溶質の移動エネルギー $\Delta G_{tr}(ns)_{a \rightarrow x}$ と次式によって結び付けることが出来る。

$$\begin{aligned} \Delta G_{tr}(ns)_{a \rightarrow x} &= -2.303 RT \log(S_{ns,x}/S_{ns,a}) \\ &= -2.303 RT K_s (I_x - I_a) \end{aligned} \quad (3.1 13)$$

Geblewiczらは、液々界面イオン移動ボルタモグラムの残余電流の測定にあたって、W中の塩濃度の増加によって電位窓が広がることを見だし、Org中の支持電解質イオンのWへの移動が、W中の親水性塩の塩析効果によって抑制されるためだとした[32]。また、この効果をKirkwoodの塩析理論[34]によって説明している。しかし、著者が $Mg(NO_3)_2$ 、 $Ca(NO_3)_2$ 、 $CaBr_2$ あるいは $LiCl$ を含むWのイオン強度に対して $\Delta G_{tr}(CH_2)$ をプロットしても式(3.1 13)から予測される直線関係は得られなかった。このことはKirkwood塩析定数を用いた式(3.1 12)は、中性のアミノ酸のような極性中性分子の溶解度には

適用できるが[34]、n-alkaneやCH₂のように完全非極性分子には適用できないことを暗示する。

中性溶質の溶解度の解釈に適用された理論としては、他にScaled particle theoryがある。この理論はKontturiらによってW中のMgCl₂やLiClの濃度の増加によるW/1,2-dichloroethane 界面での電位窓の広がりの説明に用いられている[33]。

Scaled particle theoryでは、W中の中性溶質の溶解過程を2つに分けている[35]。1つめの過程はW中に溶質を挿入するための空孔形成(cavity formation)である。2つめは形成した空孔へ中性溶質を導入する過程であり、空孔を形成する溶存種と中性溶質との相互作用が生じる。CH₂の溶媒和エネルギー $\Delta G_{solv}(CH_2)$ は1つめの過程によるもの $\{\Delta G_{solv}(CF)\}$ と2つめの過程によるもの $\{\Delta G_{solv}(I)\}$ の和で表される。

$$\Delta G_{solv}(CH_2) = \Delta G_{solv}(CF) + \Delta G_{solv}(I) \quad (3.14)$$

式(3.14)の右辺の各項は次のように表される[62,63]。

$$\Delta G_{solv}(CF) = -2.303 RT \{ \log(1 - \tau_3) + 3\tau_2\sigma_1/2.3(1 - \tau_3) \}$$

$$[1+\tau_1\sigma_1/\tau_2+3\tau_2\sigma_1/2(1-\tau_3)]] \quad (3.1 \ 15)$$

$$\Delta G_{\text{sol}}(I) = -32NC_{\text{salt}}/9000 (a\epsilon_{13}^3+b\epsilon_{14}^3)$$

$$-4\pi/3 [N/18.01 (d_w-C_{\text{salt}}M_{\text{salt}}/1000)$$

$$(8\epsilon_{12}\sigma_{12}^3/3+\mu_2^2\alpha_1\sigma_{12}^2)] \quad (3.1 \ 16)$$

ここで、下付き 1 から 4 はそれぞれ中性溶質、水分子、共存陽イオン、共存陰イオンを表し、 σ_i は i (1 から 4) の直径、 ϵ_{ij} と σ_{ij} は i と j の間の相互作用を考慮するための混合ポテンシャルパラメーター、 N はアボガドロ定数、 d_w は W の比重、 M_{salt} は共存塩の式量、 μ_2 は水の双極子モーメント、 a と b は共存塩を構成する陽イオンと陰イオンの数、 α_i は i の分極率である。 τ_i 、 ϵ_{ij} 、 σ_{ij} 、 ϵ_i は次のように与えられる[62,63]。

$$\tau_p = \pi/6 \sum \rho_i \sigma_i^p \quad (3.1 \ 17)$$

$$\epsilon_{ij} = (\epsilon_i \epsilon_j)^{1/2} \quad (3.1 \ 18)$$

$$\sigma_{ij} = (\sigma_i + \sigma_j)/2 \quad (3.1 \ 19)$$

$$\epsilon_i = 2.28 \times 10^{-8} \alpha_i^{3/2} Z_i^{1/2} \sigma^{-6} \quad (3.1-20)$$

ここで、 Z_i と ρ_i は化学種 i の総電子数と単位体積当りの i の数であ

る。

式(3.1-11)と(3.1-14)を考慮することにより、 a M の塩を含む W から x M の塩を含む W への CH_2 の移動自由エネルギー $\Delta G_{tr}(CH_2)_{a \rightarrow x}$ は式(3.1-21)のように表される。

$$\Delta G_{tr}(CH_2)_{a \rightarrow x} = \Delta G_{tr}(CF)_{a \rightarrow x} + \Delta G_{tr}(I)_{a \rightarrow x} \quad (3.1-21)$$

ここで、 $\Delta G_{tr}(CF)_{a \rightarrow x}$ あるいは $\Delta G_{tr}(I)_{a \rightarrow x}$ は、 C_{salt} が a M と x M のときの $\Delta G_{sol}(CF)$ あるいは $\Delta G_{sol}(I)$ の差である。式(3.1-15)、(3.1-16)、(3.1-21)に基づき、表3.1-5の値を用いて計算した $\Delta G_{tr}(CH_2)_{a \rightarrow x}$ を図3.1-7に付記した。

塩がアルカリ土類金属イオンの塩化物塩の場合、ShannonとPrewitt[55]の σ_i を用いて計算した $\Delta G_{tr}(CH_2)_{0.1 \rightarrow x}$ は実験結果とよく一致した。

塩が $CaBr_2$ のとき、 Br^- の σ_i としてShannonとPrewittの値(0.364 nm)よりも少しだけ大きい0.370 nm を用いれば $\Delta G_{tr}(CH_2)$ の計算値は実験結果とほぼ一致する。しかし、塩が $Mg(NO_3)_2$ あるいは $Ca(NO_3)_2$ であるとき、 NO_3^- の σ_i としてJenkinsとThakur[55]の値

(0.330 nm)よりもかなり大きい値 { $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ では0.375 nm、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ では0.384 nm} を用いなければ計算値と実験値の一致は見られなかった。ここで、JenkinsとThakurの提唱するイオン半径はShannonとPrewittが採用したのと同じGourary-Adrian尺度によるものである[55]。なお、 NO_3^- のイオン半径の見積の難しさはよく知られている[17]。塩が LiCl であれば、 Li^+ の σ_i として配位数6での値[55]を用いて計算した $\Delta G_{\text{tr}}(\text{CH}_2)_{0 \rightarrow x}$ は配位数4の値を用いて計算したそれよりも実験値をよく再現した。 Li^+ の配位数は一般に4と考えられているが[64]、中性子回折や計算機シミュレーションの結果からは6であるとも言われている[65]。

式(3.1 15)と(3.1 16)を用いて計算した $\Delta G_{\text{tr}}(\text{CF})_{0 \rightarrow x}$ と $\Delta G_{\text{tr}}(\text{l})_{0 \rightarrow x}$ を図3.1-8にプロットした。塩化物塩の $\Delta G_{\text{tr}}(\text{l})_{0 \rightarrow x}$ は硝酸塩のそれとほぼ同じであった。しかし、塩化物塩の $\Delta G_{\text{tr}}(\text{CF})_{0 \rightarrow x}$ ($x > 1 \text{ M}$) は明らかに硝酸塩のそれよりも大きい。このことが塩化物塩の $\Delta G_{\text{tr}}(\text{CH}_2)_{0 \rightarrow x}$ ($x > 1 \text{ M}$) が硝酸塩のそれよりも大きいことの主因である。 $\Delta G_{\text{tr}}(\text{el})$ についての考

察でも述べたが、塩を構成する陽イオンと陰イオンの間のイオン対生成は、硝酸塩中の方が塩化物塩中よりも顕著である。このことは、イオンと結合している水分子の割合が、塩酸塩溶液中の方が硝酸塩溶液中よりも多いことを意味する。イオンと結合している水は圧縮されているので[54]、塩化物塩溶液中の水分子の密度 ρ_2 は硝酸塩溶液のそれよりも高い。式(3.1 15)と式(3.1 17)を参照すれば、塩化物塩の $\Delta G_{tr}(CF)_{0 \rightarrow x}$ が大きい理由を ρ_2 の大小によって説明出来る。

図3.1-8に示したように、塩化物塩と臭化物塩の $\Delta G_{tr}(CF)_{0 \rightarrow x}$ はほとんど同じであった。しかし、臭化物塩の $\Delta G_{tr}(I)_{0 \rightarrow x}$ は塩化物塩のそれよりも小さく、これが、臭化物塩での $\Delta G_{tr}(CH_2)_{0 \rightarrow x}$ ($x > 1$ M) が塩化物塩でのそれよりも小さい理由であろう。 $\Delta G_{tr}(I)_{0 \rightarrow x}$ が小さいということは、 CH_2 と Br^- の分散相互作用が CH_2 と Cl^- のそれよりも大きいことによる。ここで、分散相互作用は Lennard-Jones パラメーター ϵ_i/k に依存する。

3.2 中性配位子によって促進された液々界面イオン移動

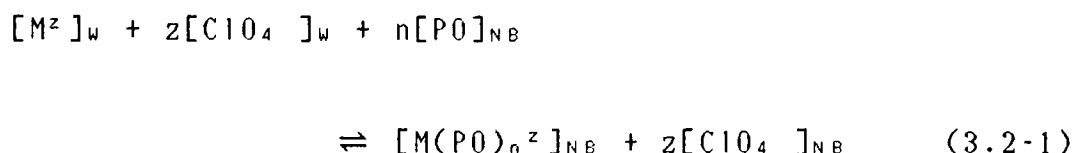
Li^+ 、 Mg^{2+} などの金属イオンは、かなり親水的であるので、これらのイオンのW/Org界面移動をVITIESによって測定することはできない。しかし、緒言でも述べた特徴を有する中性配位子であるP0をOrgに添加しておけば、これによって促進されたイオン移動ボルタモグラムを得ることが出来る。このことは、P0共存下ではWの金属イオンをOrg中に容易に移動させ得ることを意味し、P0を加えない場合にOrgに抽出できなかったイオンも、P0を添加することによって抽出可能であることを示す。以下では、イオン対抽出法およびVITIESによる測定結果に基づいて、P0共存下の金属イオンの促進移動機構を考察する。

3.2.1 ホスフィンオキシド類(P0)存在下における金属イオンのC10₄によるイオン対抽出

イオン対抽出は、金属イオン M^z および対イオン C10_4 を含むWをP0を含むNBと振とうすることによって行った。

P0をNB中に加えない場合に抽出される M^z の濃度は無視できるほど

低いことを確認しているので、WからP0が存在するNBへのM^zの抽出反応は式(3.2-1)のように書ける。



ここで、下付きのWとNBは相を表し、zはM^zの電荷、nはM^zと錯生成するP0の数である。WとNBの誘電率は共に大きく（ε_W=78.54、ε_{NB}=34.82）NB中のM(P0)_n^zの濃度は低いので、式(3.1-1)中では両相中のイオン対生成は無視した。

式(3.1-1)の抽出平衡定数（K_{ex}）は次のようになる。

$$K_{ex} = [M(P0)_n^z]_{NB} [ClO_4^-]_{NB}^z / [M^z]_W [ClO_4^-]_W [P0]_{NB}^n \quad (3.2-2)$$

式(3.2-2)を書き直せば

$$\begin{aligned} \log \{ [M(P0)_n^z]_{NB} [ClO_4^-]_{NB}^z / [M^z]_W [ClO_4^-]_W^z \} \\ = n \log [P0]_{NB} + \log K_{ex} \end{aligned} \quad (3.2-3)$$

平衡後のWとNB中のM^z濃度をそれぞれ[M^z]_Wと[M(P0)_n^z]_{NB}に代入し、電気的中性則を満たすために[ClO₄⁻]_{NB}は[M(P0)_n^z]_{NB}のz倍であると

仮定すれば、式(3.2-3)の左辺に値を得ることが出来る。また、NB中のP0の初期濃度がW中のM²⁺のそれよりも大過剰の条件 ($C_{P0}^0 \gg C_M^0$) 下では $[P0]_{NB}$ は C_{P0}^0 に等しいと近似することが出来るため、式(3.2-3)の左辺と $\log(C_{P0}^0)$ のプロットは傾きがnで、切片が $\log K_{ex}$ の直線を与える。条件 $C_M^0 \gg C_{P0}^0$ では $[P0]_{NB}$ は $\{C_{P0}^0 - n[M(P0)_{n^2}]_{NB}\}$ となり、式(3.2-3)の左辺と $\log\{C_{P0}^0 - n[M(P0)_{n^2}]_{NB}\}$ のプロットは傾きn、切片が $\log K_{ex}$ の直線を与える。

これらのプロットの傾きから得られたnを表3.2-1にまとめた。

$C_{P0}^0 (5 \times 10^{-5} \sim 10^{-2} \text{ M}) \gg C_M^0 (10^{-5} \text{ M})$ のとき、二座配位子である

BDPPMやBDPPEを用いると、アルカリ土類金属イオン (M^{2+}) では、イオン半径 (r) が大きいほどnは大きくなった。二座配位子のBDPPMでの Ca^{2+} と Sr^{2+} の n はBDPPEでのそれと等しかったが、BDPPMを用いてこれらのイオンを抽出した場合の $\log K_{ex}$ はBDPPEによるものよりも大きかった。三座配位子のTDPPMでは、 $n(=2)$ は M^{2+} の種類によらず同じで、rが大きい M^{2+} の $\log K_{ex}$ の方が rが小さい M^{2+} のそれより

大きかった。

BDPPMあるいはBDPPEを用いた場合、 $C_M^0(1\text{ M}) \gg C_{PO}^0(5 \times 10^{-5}$

$10^{-2}\text{ M})$ の条件下で得られた n は、 $C_{PO}^0 \gg C_M^0$ での n よりも小さかった。

$C_M^0 \gg C_{PO}^0$ でTDPPMを用いたときの n は、 $C_{PO}^0 \gg C_M^0$ でのそれとほぼ

同じであった。これらの結果は $M(PO)_2^{2+}$ にさらにPOが付加する場合の

安定度定数 K_3 は大きくないことを示す。

TOPOやTPDPDOを用いたときの M^{2+} のNBへの分配や、全てのPOでのアルカリ金属イオンの分配は小さすぎて、 n や $\log K_{ex}$ を求めることが出来なかった。

3.2.2 M^z の促進移動の電流-電位曲線

W中の M^z の中性配位子(L)を含むOrgへの促進移動反応はECおよびCE機構によって理解されてきた[15,40](図3.2-1を参照せよ)。ここで、EC機構とは、まず、WからOrgへのイオン移動{電気化学反応(E)}が生じ、Orgに移動した M^z とLとの錯生成{化学反応(C)}がそれに後続する機構を意味する(scheme 1)。CE機構とは、まず、Wに分配したLと M^z のW中での錯生成反応(C)が生じ、生成した M^z -L錯体の

WからOrgへの移動(E)が後続する機構を意味する (scheme 2)。CE機構では、移動化学種 ML_p^z はOrg中のLとの高次の錯生成により ML_n^z を生成する。

図3.2-1を参照して、 M^z あるいは ML_p^z とLの錯生成定数やW/Org界面でのLの分配定数は次のように定義することが出来る。

$$\beta_n = [ML_n^z]_{org} / [M^z]_{org} ([L]_{org})^n \quad (3.2-4)$$

$$\beta_p = [ML_p^z]_w / [M^z]_w ([L]_w)^p \quad (3.2-5)$$

$$\beta_o = [ML_n^z]_{org} / [M^z]_{org} ([L]_{org})^{(n-p)} \quad (3.2-6)$$

$$K_{DL} = [L]_{org} / [L]_w \quad (3.2-7)$$

ここで、上付き*は界面近傍の濃度を示す。

ECおよびCE機構においてW/Org界面を移動するイオンは、それぞれ M^z と ML_n^z であることを考えると、イオンの分配によって生じる界面電位差 ΔV はネルンスト式を用いて次のように表される。

(EC機構)

$$\Delta V = \Delta \phi_{n^0} + (RT/zF) \ln([M^z]_{org} / [M^z]_w) \quad (3.2-8)$$

(CE機構)

$$\Delta V = \Delta \phi_{MLP}^0 + (RT/zF) \ln([ML_p^z]_{org}/[ML_p^z]_{aq}) \quad (3.2-9)$$

ここで、 $\Delta \phi_M^0$ と $\Delta \phi_{MLP}^0$ は、それぞれ M^z と ML_p^z の標準移動ガルバニ電位差である。

式(3.2-8)と(3.2-9)は、式(3.2-4)から(3.2-7)を用いて次のように書き換えることが出来る。

$$\Delta V = \Delta \phi_M^0 + (RT/zF) \ln([ML_n^z]_{org}/[M^z]_{aq}[L]_{org}^n \beta_n) \quad (3.2-10)$$

$$\Delta V = \Delta \phi_{MLP}^0 + (RT/zF) \ln\{[ML_n^z]_{org} K_{DL}^p/[M^z]_{aq} ([L]_{org})^n \beta_p \beta_o\} \quad (3.2-11)$$

Org中のLによる M^z の促進移動の電流-電位曲線（本研究の場合はポーラログラム）を表す式は多くの研究者によって式(3.2-10)と式(3.2-11)から導かれている[12,15,40,43]。このとき、イオン移動は可逆であるためイオンの界面通過速度と錯生成速度は速く、促進移動過程は目的イオンの拡散によって律速されているとしているが、これまでに報告されている大抵のイオン移動反応が可逆であることから[8-11]、この仮定は正しいと考えられる。

MatsudaらはECおよびCE機構のいずれにも適用可能な電流-電位曲線を表すやや複雑な式を誘導している。イオン移動反応がECあるいはCE機構のいずれかによって支配的に進行すると言う仮定をおけば、次のように単純化された式が得られる。

(A) 条件 $C_L^0 \gg C_M^0$ でのEC機構に基づいた電流-電位曲線

$C_L^0 \gg C_M^0$ であるためにW中の M^z の拡散によって M^z の移動反応が律速される[12]。

$$\begin{aligned} \Delta V = \Delta \phi_M^0 + (RT/zF) \{ \ln[1/\beta_n(C_L^0)^n] \\ + \ln(D_M/D_{ML_n})^{1/2} + \ln(\gamma_{\pm,org}/\gamma_{\pm,w}) \\ + \ln[1/(1-L)] \} \end{aligned} \quad (3.2-12)$$

ここで、 D_M と D_{ML_n} はそれぞれ、 M^z のW中および ML_n^z のOrg中の拡散係数である。電荷を持たないLの活量係数は1とした。

$l=l_L/2$ を与える ΔV を ΔV_{v2} と定義すると

$$\begin{aligned} \Delta V_{v2} = \Delta \phi_M^0 + (RT/zF) \{ \ln(1/\beta) + \ln(D_M/D_{ML_n})^{1/2} \\ + \ln(\gamma_{\pm,org}/\gamma_{\pm,w}) - n \ln C_L^0 \} \end{aligned} \quad (3.2-13)$$

(B) 条件 $C_M^0 \gg C_L^0$ でのEC機構に基づいた電流-電位曲線

移動反応はOrg中のLの拡散によって律速されると考えられる

[15]。

$$\begin{aligned} \Delta V = \Delta \phi_M^0 + (RT/zF) \{ \ln(1/\beta_n C_M^0) + \ln(S_L^n/S_{MLn}) \\ + \ln(\gamma_{\pm, Org}/\gamma_{\pm, W}) + \ln[1/(1-L)^n] \} \end{aligned} \quad (3.2-14)$$

ここで、 S_L と S_{MLn} は

$$S_L = KF(z/n)D_L^{1/2}m_v^{2/3}t_d^{1/6} \quad (3.2-15)$$

$$S_{MLn} = KF(z/n)D_{MLn}^{1/2}m_v^{2/3}t_d^{1/6} \quad (4.2-16)$$

であり、 D_L はOrg中のLの拡散係数、 m_v はWの流速、 t_d は滴下時間である。

$\Delta V_{1/2}$ は次のようになる。

$$\begin{aligned} \Delta V_{1/2} = \Delta \phi_M^0 + (RT/zF) \{ \ln(1/\beta_n C_M^0) + \ln(D_{MLn}/D_L)^{1/2} \\ + \ln(\gamma_{\pm, Org}/\gamma_{\pm, W}) - (n-1)\ln((C_L^0/2)) \} \end{aligned} \quad (3.2-17)$$

(C) 条件 $C_L^0 \gg C_M^0$ でのCE機構に基づいた電流-電位曲線

移動反応がW中の M^z の拡散によって律速されると考える。

$$\begin{aligned} \Delta V = \Delta \phi_{MLp}^0 + (RT/zF) \{ \ln[K_{DL^0}/\beta_p \beta_o (C_L^0)^n] \\ + \ln(D_M/D_{MLn})^{1/2} + \ln(\gamma_{\pm, Org}/\gamma_{\pm, W}) \} \end{aligned}$$

$$+ \ln[1/(1_L - 1)] \} \quad (3.2-18)$$

$\Delta V_{1/2}$ は

$$\begin{aligned} \Delta V_{1/2} = & \Delta \phi_{MLP}^0 + (RT/zF) \ln \{ (K_{DL}^0 / \beta_p \beta_o) \\ & + \ln(D_M/D_{MLn})^{1/2} + \ln(\gamma_{\pm org} / \gamma_{\pm w}) - n \ln C_L^0 \} \end{aligned} \quad (3.2-19)$$

となる。

(D) 条件 $C_M^0 \gg C_L^0$ での CE 機構に基づいた電流-電位曲線

Org 中の L の拡散によって移動反応が律速される [40]。

$$\begin{aligned} \Delta V = & \Delta \phi_{MLP}^0 + (RT/zF) \{ \ln(K_{DL}^0 / \beta_p \beta_o C_M^0) \\ & + \ln(S_L^n / S_{MLn}) + \ln(\gamma_{\pm org} / \gamma_{\pm w}) \\ & + \ln[1/(1_L - 1)] \} \end{aligned} \quad (3.2-20)$$

$\Delta V_{1/2}$ は次のようになる。

$$\begin{aligned} \Delta V_{1/2} = & \Delta \phi_{MLP}^0 + (RT/zF) \{ \ln(K_{DL}^0 / \beta_p \beta_o C_M^0) \\ & + \ln(D_{MLn}/D_L)^{1/2} + \ln(\gamma_{\pm org} / \gamma_{\pm w}) \\ & + (n-1) \ln(C_L^0/2) \} \end{aligned} \quad (3.2-21)$$

W と NB の誘電率が高く、NB 中のイオンの濃度が低いことから、式

(3.2-12)から式(3.2-14)および式(3.2-17)から式(3.2-21)ではイオン対生成を無視した。

条件 $C_L^0 \gg C_M^0$ と $C_M^0 \gg C_L^0$ におけるイオン移動ポーラログラムの I_L は Ilkovič 式を用いて次のように表される [15,45]。

$$I_L = KzFD_M^{1/2} m_V^{2/3} t_d^{1/6} C_M \quad (C_L^0 \gg C_M^0) \quad (3.2-22)$$

$$I_L = KzFD_L^{1/2} m_V^{2/3} t_d^{1/6} C_L/n \quad (C_M^0 \gg C_L^0) \quad (3.2-23)$$

種々の条件における M^z の促進移動の電流-電位曲線と $\Delta V_{1/2}$ を表すこれらの式を吟味することにより次のようなことが分かる。(1) いずれの機構においても、 $\Delta V_{1/2}$ を $\log C_L^0$ に対してプロットすれば直線となり、条件 $C_L^0 \gg C_M^0$ の場合、傾き $59.2n/z$ mV、条件 $C_M^0 \gg C_L^0$ の場合、傾き $59.2(n-1)/z$ mV となる。(2) 条件 $C_L^0 \gg C_M^0$ では n に関わらず、また条件 $C_M^0 \gg C_L^0$ では n が 1 であれば、ポーラログラムの対数解析は傾き $59.2/z$ mV の直線を与える。しかし $C_M^0 \gg C_L^0$ で $n > 1$ であれば、いずれの機構においてもポーラログラムの対数解析は直線と成らず、ポーラログラムは n により変化する。 n が等しければ、EC と CE 機構のポーラログラムの波形は互いに同じである。(3) $\Delta \phi_m^0$ は

多くの M^z について報告されているので、促進移動機構をECと仮定すれば、 $\Delta\phi_M^0$ と $\Delta V_{1/2}$ からOrg中での M^z -PO錯体の全安定度定数 β_n を評価することが出来る。しかし、移動がCE機構で進行すれば、 $\Delta\phi_{MLP}^0$ の見積は非常に困難なため、 $\Delta V_{1/2}$ から錯生成についての情報を得ることは難しい。

3.2.3 条件 $C_{PO}^0 \gg C_M^0$ 下での M^z のW/NB界面促進移動のポーラログラム

0.05 M Na_2SO_4 を含むWと0.05 M $CV^+ \cdot TPhB^-$ と 10^{-2} MのBDPPEを含むNBの界面での残余ポーラログラムを図3.2-2に曲線1として示した。最後上昇と最終下降は、それぞれ Na^+ のWからNBへの移動と CV^+ のNBからWへの移動に対応する。ポーラログラム2、3、4、5はWに 10^{-4} Mの Ca^{2+} を加え、NBにそれぞれ 2×10^{-3} 、 5×10^{-3} 、 10^{-2} 、 2×10^{-2} MのBDPPEを加えて記録したものである。 l_L は 5×10^{-5} から 5×10^{-4} Mの範囲のW中の Ca^{2+} 濃度(C_{Ca})や水溶液だめの高さの平方根に比例したが、BDPPE濃度(C_{BDPPE})には依存しなかった。式(3.2-12)あるいは式(3.2-18)に基づいたポーラログラムの対数解析 { ΔV vs.

$\log[(I_L - I)/I]$ は傾き 29 ± 3 mV の直線を与えた。このような I_L とポーラログラフ波の特性は、BDPPEによって促進された Ca^{2+} のWからNBへの移動がW中の Ca^{2+} の拡散によって律速されていることを示している。

ポーラログラム 2 から 5 の $\Delta V_{1/2}$ は C_{Ca} には依存しなかったが、 C_{BDPPE} が一桁増すと約 90 mV 負移行した。すなわち、 C_{BDPPE} が 2×10^{-3} 、 5×10^{-3} 、 10^{-2} および 2×10^{-2} M のとき $\Delta V_{1/2}$ は、それぞれ TPhE に対して +0.069、+0.033、+0.008 および -0.018 mV であった。このことから、式(3.2-13)あるいは式(3.2-19)を参照することにより、 $\text{Ca}(\text{BDPPE})_n^{2+}$ 錯体の n は 3 と見積ることが出来る。この n は、 $C_{\text{BDPPE}}^0 \gg C_M^0$ の条件下でのイオン対抽出で得られた値と一致した。

Ca^{2+} の促進移動を EC 機構であると仮定して式(3.2-13)より計算した $\log \beta_3$ は 18.4 であった。ここで、 $\Delta \phi_{\text{Ca}}^0$ は TPhE に対して +0.354 V であり [66]、 γ_{\pm} は 0.05 M Na_2SO_4 をふくむ W と 0.05 M $\text{CV}^+ \cdot \text{TPhB}^-$ を含む NB に対して報告されたもの [9,67] を用いた。また、式(3.2-22)に I_L 、 m_v 、 t_d と C_{Ca} を代入することにより W 中の D_{Ca} は

$6.5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 程度と見積り、後で述べる仮定にしたがって、NB中の $D_{\text{Ca}(\text{BDPPE})_3}$ は $1.1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ と考えた。

$C_{\text{P}0}^0 \gg C_{\text{M}}^0$ の条件下で M^z として Li^+ 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} あるいは Sr^{2+} を用い、P0としてBDPPM、BDPPEあるいはTDPPMを用いて数多くのポーラログラムを測定したが、P0の添加が残余ポーラログラムの電位窓を狭くするため、 $\text{Ca}^{2+}/\text{BDPPE}$ 系以外について明瞭なポーラログラムを得ることはできなかった。

3.2.4 条件 $C_{\text{M}}^0 \gg C_{\text{P}0}^0$ 下での M^z の W/NB 界面促進移動のポーラログラム

1 M MgCl_2 を含む W と 0.05 M $\text{CV}^+ \cdot \text{TPhB}^-$ を含む NB の界面で得られた残余ポーラログラムを図 3.2-3 の曲線 1 に示した。NB に 2×10^{-4} M の BDPPM、BDPPE、TDPPM を加えると、それぞれポーラログラム 2、3、4 が観測された。これらの陽極波は P0 によって促進された Mg^{2+} の W から NB への移動によるものである。ポーラログラム 2 と 4 の I_L は水溶液だめの高さの平方根および 2×10^{-4} から 10^{-3} M の範囲で $C_{\text{P}0}$ に比例した。これらの結果は、 $C_{\text{M}}^0 \gg C_{\text{P}0}^0$ であっても促進移動反応が可逆で

あることを示す。

BDPPM、BDPPE、TDPPM、TPDPDO、TOPOを用いて得られた $\Delta V_{1/2}$ を表3.2-2にまとめた。ここで、上付きdを付けたもの以外は、 $\Delta V_{1/2}$ の5回測定による標準偏差 σ は3 mV 以下であった。しかし、 $\Delta V_{1/2}$ に上付きdを付けた陽極波は、ポーラログラムの最後上昇に重なるために、 σ は大きく5から10 mVであった。1 M MgCl_2 を含むWからNBへの移動の $\Delta V_{1/2}$ と1 M MgSO_4 を含むWからのそれとの差は、W中での Mg^{2+} と SO_4^{2-} のイオン対生成のためである（生成定数は135から174と報告されている[68]）。塩濃度が1 M であれば、 MgSO_4 のような二価陽イオンと二価陰イオンから構成される塩以外の塩のW中でのイオン対生成は無視できる[69]。

一定の C_{P0} で比べると、 M^z の種類によらずBDPPMを用いて得られた $\Delta V_{1/2}$ はBDPPEでのそれより120から150 mV 負側にあり、同じ二座配位子ではあるにも関わらずBDPPMの方がBDPPEより M^z の移動を強く促進することが分かる。三座配位子のTDPPMを用いたとき、 Sr^{2+} や Ba^{2+} のようにイオン半径が大きい M^z の $\Delta V_{1/2}$ は二座のBDPPMを用いた

ときのそれよりも負側にあった。 Mg^{2+} や Ca^{2+} のようにイオン半径が小さい M^{2+} では、TDPPMでの $\Delta V_{1/2}$ の方がBDPPMのそれより正側にあった。

表3.2-2に示したように、 P_0 によって促進された陽イオンの移動の $\Delta V_{1/2}$ は、 $\log C_{P_0}$ の増加により直線的に負移行した。式(3.2-17)あるいは式(3.2-21)を用いて $\Delta V_{1/2}$ と $\log C_{P_0}$ のプロットの傾きから求めた n も表3.2-2に書き添えてある。

図3.2-3の曲線2から4の対数解析は直線とならなかった。図

3.2-4の曲線1、2、3は、それぞれ n を1、2、3と仮定して式(3.2-14)あるいは式(3.2-20)に基づいて計算した理論ポーラログラムである。このとき、 M^{2+} の W から $2 \times 10^{-4} M$ のBDPPMを含むNBへの移動を想定している。計算に用いた $\Delta V_{1/2}$ は Mg^{2+} /BDPPM系での実測値 $-0.072 V$ 対TPHEである。 n として2を用いて計算したポーラログラムは図3.2-4に曲線4として再プロットした Mg^{2+} /BDPPM系での実測ポーラログラムとよく一致した。表3.2-2中で $\Delta V_{1/2}$ に上付き d を付けていないイオン移動ポーラログラムについては、同表中の n を用いれ

ば計算曲線が実測曲線をよく再現することを確認めた。実測した電流-電位曲線と計算曲線が一致することは、条件 $C_M^0 \gg C_{PO}^0$ での P0 による M^z の促進移動過程が上で述べたように可逆であること、および表 3.2-2 にまとめた n が正しいことを傍証する。

3.2.5 W/NB 界面近傍での錯生成と NB の bulk での錯生成

ΔV は移動イオン種の W/NB 界面での濃度によって決まるのに対し、溶媒抽出の K_{ex} は平衡後の W と NB の bulk での濃度によって決まる。本研究において、 $C_M^0 \gg C_{PO}^0$ と $C_{PO}^0 \gg C_M^0$ のいずれの条件下でも $\Delta V_{1/2}$ から求めた n と K_{ex} から求めた n とはほぼ同様であることが明らかにされた。このことは、 M^z がアルカリ金属あるいはアルカリ土類金属イオンであり中性配位子が P0 である場合、NB へ移動した直後に界面近傍に存在する化学種と平衡後に NB の bulk に存在するそれとが同じであることを示す。

3.2.6 $\Delta V_{1/2}$ と K_{ex} の関係

本研究において、 C_M^0 と C_{PO}^0 との濃度関係が同じ条件で $\Delta V_{1/2}$ と $\log K_{ex}$ を共に測定し得た系は、条件 $C_{BDPPE}^0 \gg C_{Ca}^0$ での

Ca^{2+} /BDPPE系だけであった。従って、 $\Delta V_{1/2}$ と $\log K_{ex}$ の関係を厳密に議論することは困難である。そこで、NB中で生成する

M^{2+} -TDPPM錯体が $C_{\text{TDPPM}}^0 \gg C_{\text{M}}^0$ であっても $C_{\text{M}}^0 \gg C_{\text{TDPPM}}^0$ であっても同じ $[\text{M}(\text{TDPPM})_2]^{2+}$ であることに着目し、次善の策として、

$C_{\text{TDPPM}}^0 \gg C_{\text{M}}^0$ で得られた $\log K_{ex}$ を $C_{\text{M}}^0 \gg C_{\text{TDPPM}}^0$ で得られた $\Delta V_{1/2}$ と比較した。

図3.2-5に示したように $\log K_{ex}$ と $\Delta V_{1/2}$ の間には直線関係があった。このことは、 $\Delta V_{1/2}$ から $\log K_{ex}$ の見積が可能であることを示している。

3.2.7 NB中での M^{2+} と PO の錯生成

すでに述べたように、促進移動過程を EC 機構と仮定すれば、報告されている $\Delta \phi_{\text{M}}^0$ とポーラログラフ半波電位を用いて β_{n} を評価することが出来る。

条件 $C_{\text{M}}^0 \gg C_{\text{PO}}^0$ 下で NB 中で生成する $\text{M}(\text{PO})_{\text{n}}^{2+}$ の全生成定数を式(3.2-17)によって求め、その対数 $\log \beta_{\text{n}}$ を $z^2 r^{-1}$ の関数として図3.2-6にプロットした。計算は、 $\Delta \phi_{\text{M}}^0$ の文献値[66]と表3.2-2の

$\Delta V_{1/2}$ 、 n 、 C_{P0} を用いて行った (Mg^{2+} については $MgCl_2$ のデータを使用した)。W中の M^z とNB中の $M(P0)_n^z$ の活量係数は、それぞれ1 Mの塩を含む水溶液と0.05 Mの $CV^+ \cdot TPhB^-$ を含むNBについての文献値を使った[9,19,57]。また、 D_{BDPPM} 、 D_{BDPPE} 、 D_{TDPPM} は、式(3.2-23)を用いて、 l_L 、 n 、 m_v 、 t_d よりそれぞれ、 1.6×10^{-6} 、 1.6×10^{-6} 、 $1.4 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ と見積った。 $M(P0)_n^z$ は球形であり、その体積がP0の n 倍であると仮定して[54]、 $D_{M(P0)_n}$ を $n^{-1/3} D_{P0}$ と仮定した。 M^z のイオン半径はShannon[55]によって提案されたものを用いた。

β_n の大きさは、 M^z の電荷、イオン半径およびP0の塩基性に依存するBornタイプあるいはイオン 双極子相互作用による静電的な効果[54]と、キレート効果、配位酸素原子間距離 (bite size) およびP0の構造に依存する立体障害による非静電的な効果[70]によって決定されることが考えられる。

P0がBDPPMの場合、 Mg^{2+} 以外では $\log \beta_n$ と $z^2 r^{-1}$ の間に直線関係が見いだされた。この直線関係は、 M^z による β_n の違いが主として静電的寄与によって生じることを示している。 Mg^{2+} の $\log \beta_n$ が $z^2 r^{-1}$ か

ら予想されるよりも小さいのは、BDPPMのbite sizeに比べて Mg^{2+} のイオン半径が小さすぎるためと考えられる。

BDPPEでの $\log \beta_n$ はBDPPMでのそれよりも小さかったが、BDPPMの場合と同様に直線関係が見いだされた。BDPPEはホスフォリル基間にメチレン基を2つ有しており、メチレン基が1つのBDPPMよりも錯生成時のエントロピー損失[70]が大きいことがBDPPEでの $\log \beta_n$ が小さい原因であると考えた。これに関連して、 M^2 アシルピラゾロン錯体へのPOの付加錯体生成においても同様な結果が報告されている[48,71]。

三座のTDPPMを用いた場合、キレート効果の観点からはBDPPMよりも大きい $\log K_{ox}$ が予想されるが、 Ca^{2+} について得られた $\log \beta_n$ はBDPPMでのそれよりも小さかった。CRAY社のUniChem MND090でのPM3計算によるTDPPMとBDPPMのbite size（それぞれ、0.351-0.413 nmと0.384 nm）を考慮すれば、 M^2 -TDPPM錯体の M^2 と配位酸素原子間の距離は M^2 -BDPPM錯体のそれよりも大きいことになる。このため、 Mg^{2+} や Ca^{2+} のようなイオン半径が小さい M^2 の場合には M^2 -TDPPM錯体の

$\log \beta_n$ が小さくなると考えられる。

なお、ここで見出された $\log \beta_n$ と $z^2 r^{-1}$ の間の直線関係は、 $P0$ によって促進された M^z の W/NB 界面の移動反応が EC 機構で進行するという仮定を支持する証拠の一つと考えられる。

第4章 結 言

本研究では、液々界面イオン移動ポーラログラフィーによって、液々界面イオン移動に対する共存塩濃度と中性配位子の影響を系統的に評価した。また、その結果に基づいて、移動イオンの水溶液、有機溶液中での溶存状態を推定し得た。

微量イオン i^z の溶存状態におよぼす濃厚親水性電解質の影響は、静電的影響と非静電的影響に大別できる。イオン半径 (r) の小さなイオンでは、共存塩濃度によって、共存塩陽イオンの水和による水の活量低下に起因する i^z の脱水和と、脱水和された i^z と共存塩陰イオンとのイオン対生成の2つの静電的影響が変化する。一方、 r の大きなイオンでは、共存塩濃度によって、空孔形成に要するエネルギーや分散相互作用のような非静電的影響が大きく変化する。

多座配位中性配位子 P0 のイオン移動促進効果は著しく、かなり親水的なアルカリ金属、アルカリ土類金属イオンの移動もボルタモグラムとして測定できた。イオン種と P0 種とを系統的に変化させた検討の結果、P0 存在下でのイオン移動は EC 機構で進み、移動の ΔG_{tr}

は、金属イオン自身の ΔG_{tr} と 0rg 中での金属イオンと P0 との錯生成によって決定されることが分かった。但し、この 2 つの要素は、イオン移動に関して逆の働きをする。すなわち、イオンの電荷 (z) が大きく r が小さいほど、金属イオン自身の ΔG_{tr} は大きく (より移動しにくい)、錯生成定数も大きい (移動をより促進する)。従って、P0 を用いる金属イオンの分離においては、本研究のような手法によって、この 2 つの要素の関係を正確に把握する必要がある。

謝 辞

本研究を行うにあたり、終始過分なご指導、ご鞭撻を賜りました
京都大学化学研究所松井正和教授、木原壯林助教授に衷心から御礼
申し上げます。

また、多くの貴重なご助言を頂きました同研究所鈴木みつ子技官、
梅谷重夫助手に厚く御礼申し上げます。

引 用 文 献

- 1) J. Guastalla, J. Chim. Phys , 53, 470 (1956).
- 2) C. Gavach, T. Mlodnicka and J. Guastalla, Compt. Rend.,
C266, 1196 (1968)
- 3) J. Guastalla, Compt. Rend., C269, 1360 (1969).
- 4) J. Guastalla, Nature, 277, 485 (1970).
- 5) Z. Samec, V. Mareček, J. Koryta and M. W. Khail , J.
Electroanal. Chem., 83, 393 (1977).
- 6) Z. Samec, V. Mareček, J. Weber and D. Homolka, J.
Electroanal. Chem., 99, 385 (1979).
- 7) S. Kihara, Z. Yoshida and T. Fujinaga, Bunseki Kagaku,
31, E297 (1982).
- 8) S. Kihara, M. Suzuku, K. Maeda, K. Ogura, S. Umetani,
M. Matsui and Z. Yoshida, Anal. Chem., 58, 2954 (1986).
- 9) S. Kihara, M. Suzuku, K. Maeda, K. Ogura and M. Matsui,

- J. Electroanal. Chem., 210, 147 (1986).
- 10) S. Kihara, M. Suzuki, M. Sugiyama and M. Matsui, J
Electroanal. Chem., 249, 109 (1988)
- 11) M. Suzuki, S. Kihara, K. Maeda, K. Ogura and M. Matsui,
J. Electroanal. Chem., 292, 231 (1990).
- 12) S. Kihara and Z. Yoshida, Talanta, 31, 789 (1984).
- 13) Z. Yoshida and H. Freiser, Inorg. Chem., 23, 3931
(1984).
- 14) J. Koryta, Y. N. Kozlov, and Skalicky, J Electroanal.
Chem., 234, 355 (1987).
- 15) Z. Samec and P. Papoff, Anal. Chem., 62, 1010 (1990)
- 16) K. Meada, S. Kihara, M. Suzuki and M. Matsui, J.
Electroanal. Chem., 295, 183 (1990).
- 17) Y. Marcus, Introduction to Liquid State Chemistry,
Wiley, New York, (1977).
- 18) Y. Marcus, Ion Solvation, Wiley, New York, (1985).

- 19) R. A. Robinson and R. H. Stokes, *Electrolyte Solutions*,
Butterworth, London, (1959).
- 20) J. Enderby, S. Cummings, G. J. Herdman, G. W. Neilson,
P. S. Salomon and N. Skipper, *J. Phys. Chem.*, 91, 5851
(1987).
- 21) K. Ichikawa, Y. Kameda, T. Matsumoto and M. Misawa, *J.*
Phys. C: Solid State Phys., 17, L725 (1984).
- 22) R. L. Frost, D. W. James, R. Appleby and R. E. Mayes, *J.*
Phys. Chem., 86, 3840 (1982).
- 23) R. L. Frost and D. W. James, *J. Chem. Soc., Faraday*
Trans. 1, 78, 3223 (1982).
- 24) R. L. Frost and D. W. James, *J. Chem. Soc., Faraday*
Trans. 1, 78, 3235 (1982).
- 25) D. W. James and R. L. Frost, *Aust. J. Chem.*, 35, 1793
(1982).
- 26) D. W. James and P. G. Cutler, *Aust. J. Chem.*, 39, 137

(1986).

27) L. Simeral and G. E. Maciel, J. Phys. Chem., 80, 552

(1976).

28) R. F. Stewart and C. Zener, J Phys. Chem., 92, 1981

(1988).

29) S. Deki, M. Ohtawa and Y. Kanaji, Nippon Kagaku Kaishi,
1629 (197).

30) M. Zielinska-Ignasiuk and Z. Glaus, J. Electroanal
Chem., 50, 41 (1974).

31) N. E. Vanderborgh and D. E. Sellers, J Am. Chem. Soc.,
86, 2970 (1964).

32) G. Geblewicz, A. K. Kontturi K. Kontturi and D. J.
Schiffrin, J. Electroanal. Chem., 217, 261 (1987).

33) A. K. Kontturi, K. Kontturi, L. Murtoaki and D. J.
Schiffrin, J. Chem. Soc. Faraday Trans., 86, 931 (1990).

34) J. G. Kirkwood in E. J. Corn and J. T. Edsall (Eds),

- Proteins, Amino Acids and Peptides, ACS Monograph Series, Reinhold, New York, (1943), Ch. 12, p276.
- 35) R. A. Pierotti, Chem. Rev., 76, 717 (1976).
- 36) Y. Marcus and A. S. Kertes, Ion Exchange and Solvent Extraction of Metal Complexes, Wiley Interscience, London (1969).
- 37) T. Sekine and Y. Hasegawa, Solvent Extraction Chemistry. Marcel Dekker, New York (1977).
- 38) Z. Samec, D. Homolka and V. Mareček, J. Electroanal. Chem., 135, 265 (1982).
- 39) Z. Yoshida and H. Freiser, J. Electroanal. Chem., 179, 31 (1984).
- 40) H. Doe and H. Freiser, Anal. Sci., 7, 303 (1991).
- 41) Y. Yu and H. Freiser, Anal. Chem., 61, 1621 (1989).
- 42) S. Lin and H. Freiser, Anal. Chem., 59, 2834 (1987).
- 43) H. Matsuda, Y. Yamada, K. Kanamori, Y. Kudo and Y.

- Takeda, Bull. Chem. Soc. Jpn., 64, 1497 (1991).
- 44) T. Kakiuchi and M. Senda, J. Electroanal. Chem., 300,
431 (1991).
- 45) E. Grunwald, G. Baughman and G. Kohnstam, J. Am. Chem.
Soc., 82, 5801 (1960).
- 46) A. J. Parker, Chem. Rev., 69, 1 (1969).
- 47) L. D. Hansen and D. J. Tamer, Inorg. Chem., 10, 1439
(1971).
- 48) S. Umetani and M. Matsui, Anal. Chem., 64, 2288 (1992).
- 49) S. Umetani, N. Shigemura, S. Kihara and M. Matsui,
Talanta, 38, 653 (1991)
- 50) J. Chatt and F. A. Hart, J. Chem. Soc., 1378 (1960)
- 51) A. J. Bard and L. R. Faulkner, Electrochemical Methods
Fundamentals and Applications, Wiley, New York, (1980).
- 52) P. Turq, F. Lanterme Y. Roumegous and M. Chemla, J.
Chim. Phys. Phys.-Chim. Bio., 68, 527 (1971).

- 53) K. R. Harris, H. G. Hertz and R. Mills, J. Chim. Phys.
Phys-Chim. Bio., 75, 391 (1978).
- 54) J. O'M. Bockris and A. K. N. Reddy, Modern
Electrochemistry, Plenum Press, New York, (1970)
- 55) J. E Huheey, Inorganic Chemistry, Harper and Row,
New York, (1983).
- 56) V. S. Markin and A. G. Volkov, Electrochim Acta, 34, 93
(1989).
- 57) R. N. Golgberg and R. L. Nuttal, J Phys. Chem. Ref
Data, 7, 263 (1978).
- 58) M. Della Monica, A. Ceglie and A. Agostiano, J. Phys
Chem, 88, 3124 (1984).
- 59) R. Tamamushi and K. Tanaka, Electrochim. Acta, 33, 1445
(1988).
- 60) R. T Morrison and R. N. Boyd, Organic Chemistry,
3rd ed., Allyn and Baston, MA, (1973).

- 61) F. A. Long and W. F. McDevit, Chem. Rev., 51, 119
(1952).
- 62) S. K. Shoor and K. E. Gubbins, J. Phys. Chem., 73, 498
(1969).
- 63) W. L. Masterton and T. P. Lee, J. Phys. Chem., 74, 1776
(1970).
- 64) K. Michaelson and M. Mokovits, Nature, 273, 135 (1978).
- 65) J. R. Newsom, G. W. Neilson and J. E. Enderby, J. Phys.
C: Solid St. Phys., 13, L923 (1980).
- 66) J. Koryta, Electrochim. Acta, 29, 445 (1984)
- 67) R. N. Goldberg, J. Phys. Chem. Ref. Data, 10, 671
(1981).
- 68) E. Högfeltdt, Stability Constants of Metal Ion Complexes
Part A: Inorganic Ligands, Pergamon, Oxford, (1982),
p166.
- 69) K. Ogura, S. Kihara, M. Suzuki and M. Matsui, J.

Electroanal. Chem., in press.

70) F. A. Cotton and G. Wilkinson, Advanced Inorganic Chemistry, John Wiley & Sons, New York, (1980), Ch.3.

71) S. Umetani, S. Kihara and M. Matsui, Anal. Chim. Acta, 232, 293 (1990).

72) B. E. Conway, Electrochemical Data, Elsevier, New York, (1952).

73) CRC Hand book of Chemistry and Physics 69th Edition, CRC Press, Boca Raton, (1988).

74) A. Bondi, J. Phys. Chem., 68, 441 (1964).

表3.1-1 各種の塩を含む水溶液(W)中のイオンの平均拡散係数($\times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$).

| 塩 | イオン | イオン半径(nm) | W中の塩濃度 ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) | | | | | | |
|-----------------------------------|-------------------------------|---|--|------|-------|-----|-----|------------------|------|
| | | | 0.1 | 0.5 | 1.0 | 2.0 | 3.0 | 4.0 | 5.0 |
| MgCl ₂ | Na ⁺ | 0.116 ^a | 14 | 13 | 12 | 6.9 | 4.2 | 3.9 | 2.4 |
| | K ⁺ | 0.152 ^a | 20 | 18 | 16 | 10 | 7.5 | 5.1 | 3.0 |
| | Rb ⁺ | 0.166 ^a | 23 | 19 | 17 | 10 | 7.3 | 4.5 | 2.2 |
| | Cs ⁺ | 0.181 ^a | 21 | 19 | 15 | 8.9 | 5.4 | 4.5 | 1.9 |
| | NH ₄ ⁺ | 0.151 ^b | 19 | 18 | 13 | 9.9 | 6.5 | 4.1 | 1.9 |
| | TMA ⁺ | 0.215 ^b , 0.347 ^c | 13 | 13 | 9.0 | 6.2 | 2.3 | 1.3 | 0.77 |
| | TEA ⁺ | 0.400 ^c | 9.2 | 8.9 | 6.8 | 5.4 | 2.5 | 1.1 | 0.69 |
| | Sr ²⁺ | 0.132 ^a | --- | 5.2 | 5.0 | 2.6 | 2.9 | 1.4 | 0.83 |
| | Ba ²⁺ | 0.149 ^a | 7.5 | 7.2 | 6.4 | 3.8 | 3.0 | 1.9 | 0.80 |
| | ClO ₄ ⁻ | 0.226 ^b | 19 | 16 | 12 | 9.8 | 4.6 | 2.2 | 1.3 |
| MgCl ₂ ^d | Na ⁺ | 0.116 ^a | 14 | 13 | 11 | 7.2 | | 3.6 | 2.3 |
| | TMA ⁺ | 0.215 ^b , 0.347 ^c | 13 | 12 | 10 | 6.4 | | 1.4 | 0.81 |
| | Ba ²⁺ | 0.149 ^a | 7.7 | 7.1 | 6.2 | 4.0 | | 1.8 | 0.78 |
| | ClO ₄ ⁻ | 0.226 ^b | 18 | 16 | 11 | 9.0 | | 2.4 | 1.4 |
| MgBr ₂ | Na ⁺ | 0.116 ^a | 13 | 12 | 11 | 7.2 | 4.2 | 3.4 | |
| | Cs ⁺ | 0.181 ^a | 21 | 19 | 17 | 9.3 | 5.1 | 4.2 | |
| | TMA ⁺ | 0.215 ^b , 0.347 ^c | 13 | 13 | 10 | 6.5 | 2.8 | 1.6 | |
| Mg(NO ₃) ₂ | Na ⁺ | 0.116 ^a | 12 | 12 | 11 | 7.0 | 4.1 | 3.2 ^e | |
| | Cs ⁺ | 0.181 ^a | 19 | 18 | 15 | 7.2 | 4.0 | 2.3 ^e | |
| | NH ₄ ⁺ | 0.151 ^b | 17 | 17 | 14 | 8.0 | 2.9 | 1.9 ^e | |
| | TMA ⁺ | 0.215 ^b , 0.347 ^c | 12 | 11 | 8.0 | 6.2 | 2.9 | 1.9 ^e | |
| | Sr ²⁺ | 0.132 ^a | --- | --- | --- | --- | --- | --- | |
| | Ba ²⁺ | 0.149 ^a | 7.8 | 7.9 | 6.1 | --- | --- | --- | |
| CaCl ₂ | K ⁺ | 0.152 ^a | 21 | 18 | 14 | 11 | 9.8 | 5.4 | 3.5 |
| | Rb ⁺ | 0.166 ^a | 22 | 21 | 15 | 10 | --- | --- | --- |
| | Cs ⁺ | 0.181 ^a | --- | 21 | 14 | 12 | --- | --- | --- |
| | TMA ⁺ | 0.215 ^b , 0.347 ^c | 13 | | 8.6 | 6.6 | 3.6 | 2.2 | 1.2 |
| | ClO ₄ ⁻ | 0.226 ^b | 18 | | 9.7 | 9.0 | 5.2 | 2.9 | 1.6 |
| CaBr ₂ | TMA ⁺ | 0.215 ^b , 0.347 ^c | 12 | | 9.4 | 6.4 | 2.7 | 2.3 | 0.84 |
| Ca(NO ₃) ₂ | TMA ⁺ | 0.215 ^b , 0.347 ^c | 13 | 12 | 9.9 | 6.0 | 3.6 | 1.5 | 0.75 |
| SrCl ₂ | TMA ⁺ | 0.215 ^b , 0.347 ^c | 13 | | 10 | 6.1 | 4.6 | | |
| | ClO ₄ ⁻ | 0.226 ^b | 18 | | 12 | 7.7 | 6.0 | | |
| LiCl | | | 1.0M | 5.0M | 12.5M | | | | |
| | TEA ⁺ | 0.400 ^c | 8.4 | 4.4 | 0.84 | | | | |
| | ClO ₄ ⁻ | 0.226 ^c | 17 | 8.8 | 1.5 | | | | |

a) Shannonによって提案された結晶イオン半径[55]. b) JenkinsとThakurによって提案された熱力学的イオン半径[55]. c) van der Waals半径[19]. d) NPの代わりにNBをもちいた. e) $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 = 3.5 \text{ M}$ での ΔV_{v2} .

表3.1-2 水溶液の粘度 η_w ($\times 10^{-3} \text{ kgm}^{-1} \text{ s}^{-1}$) と Walden 積 $\eta_w D_w$ ($\times 10^{-13} \text{ kgms}^{-2}$) に対する塩濃度の影響.

| 塩 | イオン | 塩濃度 ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) | | | | | | |
|----------------------------|----------------------------------|---|------|------|------|------|-------------------|------|
| | | 0.1 | 0.5 | 1.0 | 2.0 | 3.0 | 4.0 | 5.0 |
| MgCl_2 | η_w | 0.917 | 1.07 | 1.30 | 1.98 | 3.17 | 5.70 | 11.2 |
| | $\text{Na}^+ \quad \eta_w D_w$ | 13 | 14 | 16 | 14 | 13 | 22 | 27 |
| | $\text{Cs}^+ \quad \eta_w D_w$ | 19 | 20 | 20 | 18 | 17 | 26 | 21 |
| | $\text{NH}_4^+ \quad \eta_w D_w$ | 17 | 19 | 17 | 20 | 21 | 23 | 21 |
| $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ | η_w | 0.910 | 1.04 | 1.23 | 1.85 | 3.04 | 4.08 ^a | |
| | $\text{Na}^+ \quad \eta_w D_w$ | 11 | 13 | 14 | 13 | 13 | 13 ^a | |
| | $\text{Cs}^+ \quad \eta_w D_w$ | 17 | 19 | 19 | 13 | 12 | 9.4 ^a | |
| | $\text{NH}_4^+ \quad \eta_w D_w$ | 16 | 18 | 17 | 15 | 14 | 10 ^a | |

a) $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ の濃度は 4 M ではなく 3.5 M である.

表3.1-3 各種の塩が存在する水相から有機相^aへのイオン移動半波電位^b.

| 塩 | 有機相 | イオン | 塩濃度 | | | | | | |
|-----------------------------------|-----|------------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|------------------------|---------------------|
| | | | 0.1 | 0.5 | 1.0 | 2.0 | 3.0 | 4.0 | 5.0 |
| MgCl ₂ | NP | Na ⁺ | +0.124 | +0.096 | +0.082 | +0.055 | +0.030 | -0.008 | -0.035 |
| | | K ⁺ | +0.013 | -0.002 | -0.019 | -0.036 | -0.052 | -0.073 | -0.079 |
| | | Rb ⁺ | +0.058 | +0.040 | +0.035 | +0.015 | +0.007 | -0.008 | -0.017 |
| | | Cs ⁺ | +0.064 | +0.055 | +0.043 | +0.035 | +0.025 | +0.011 | +0.012 |
| | | NH ₄ ⁺ | +0.128 | +0.108 | +0.088 | +0.075 | +0.057 | +0.040 | +0.032 |
| | | TMA ⁺ | +0.090 | +0.082 | +0.072 | +0.070 | +0.067 | +0.069 | +0.065 |
| | | TEA ⁺ | +0.016 | -0.008 | -0.013 | -0.023 | -0.031 | -0.041 | -0.047 |
| | | Sr ²⁺ | +0.212 ^c | +0.184 | +0.168 | +0.149 | +0.126 | +0.096 | +0.070 |
| | | Ba ²⁺ | +0.172 | +0.149 | +0.131 | +0.110 | +0.085 | +0.052 | +0.028 |
| | | ClO ₄ | -0.059 | -0.062 | -0.065 | -0.054 | -0.032 | -0.012 | +0.010 |
| MgCl ₂ ^d | NP | Na ⁺ | +0.160 ^c | +0.130 ^c | +0.115 ^c | +0.095 ^c | +0.054 | +0.021 | -0.013 |
| MgCl ₂ | NB | Na ⁺ | +0.090 | +0.063 | +0.046 | +0.019 | | -0.045 | -0.075 |
| | | TMA ⁺ | +0.065 | +0.061 | +0.046 | +0.043 | | +0.044 | +0.039 |
| | | Ba ²⁺ | +0.121 | +0.101 | +0.082 | +0.055 | | +0.005 | -0.020 |
| | | ClO ₄ | -0.070 | -0.071 | -0.073 | -0.066 | | -0.023 | -0.002 |
| MgBr ₂ | NP | Na ⁺ | +0.125 | +0.095 | +0.079 | +0.051 | +0.022 | -0.015 | |
| | | Cs ⁺ | +0.066 | +0.054 | +0.047 | +0.036 | +0.029 | +0.025 | |
| | | TMA ⁺ | +0.097 | +0.095 | +0.093 | +0.091 | +0.100 | +0.116 | |
| Mg(NO ₃) ₂ | NP | Na ⁺ | +0.125 | +0.105 | +0.098 | +0.078 | +0.064 | +0.062 ^e | |
| | | Cs ⁺ | +0.079 | +0.068 | +0.067 | +0.066 | +0.067 | +0.078 ^e | |
| | | NH ₄ ⁺ | +0.135 | +0.112 | +0.106 | +0.091 | +0.089 | +0.088 ^e | |
| | | TMA ⁺ | +0.099 | +0.094 | +0.088 | +0.087 | +0.095 | +0.101 ^e | |
| | | Sr ²⁺ | +0.214 ^c | +0.195 ^c | +0.182 ^c | +0.176 ^c | +0.176 ^c | +0.168 ^{c, e} | |
| | | Ba ²⁺ | +0.169 | +0.158 | +0.161 | +0.159 ^c | +0.165 ^c | +0.173 ^{c, e} | |
| CaCl ₂ | NP | K ⁺ | +0.012 | -0.003 | -0.014 | -0.033 | -0.046 | -0.049 | -0.060 |
| | | Rb ⁺ | +0.050 | +0.041 | +0.031 | +0.017 | +0.010 ^c | +0.010 ^c | +0.020 ^c |
| | | Cs ⁺ | +0.065 ^c | +0.051 | +0.042 | +0.029 | +0.030 ^c | +0.030 ^c | +0.020 ^c |
| | | TMA ⁺ | +0.097 | | +0.077 | +0.069 | +0.070 | +0.068 | +0.060 |
| | | ClO ₄ | -0.062 | | -0.064 | -0.058 | -0.044 | -0.023 | -0.005 |
| CaBr ₂ | NP | TMA ⁺ | +0.092 | | +0.087 | +0.088 | +0.090 | +0.099 | +0.111 |
| Ca(NO ₃) ₂ | NP | TMA ⁺ | +0.096 | +0.087 | +0.083 | +0.086 | +0.088 | +0.092 | +0.100 |
| SrCl ₂ | NP | TMA ⁺ | +0.091 | | +0.075 | +0.065 | +0.054 | | |
| | | ClO ₄ | -0.061 | | -0.066 | -0.062 | -0.044 | | |
| LiCl | NP | | 1.0 M | 5.0 M | 12.5 M | | | | |
| | | TEA ⁺ | -0.013 | -0.018 | -0.057 | | | | |
| | | ClO ₄ | -0.066 | -0.046 | +0.006 | | | | |

a) 有機相の組成は本文を参照せよ. b) V vs. TPhE [8]. c) 残余電流のシフトから見積った(±10 mV). d) DB18C6の代わりに5×10⁻³ Mのバリノマイシンを用いた. e) Mg(NO₃)₂濃度3.5 MにおけるΔV_{1/2}.

表3.1-4 各種の塩を濃度 C_{salt} 含むWからNP^aへのn-alkylammoniumイオンの移動の半波電位 $\Delta V_{1/2}$ ^b.

| 塩 | C_{salt} (mol·dm ⁻³) | n-alkyl基の炭素数 | | | | | | $\Delta G_{tr}(\text{CH}_2)$ (kJ·mol ⁻¹) |
|-----------------------------------|--|--------------|--------|--------|--------|--------|--------|---|
| | | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | |
| MgCl ₂ | 0.1 | | +0.145 | +0.117 | +0.088 | +0.059 | | -2.76 |
| | 0.5 | | +0.135 | +0.104 | +0.073 | | | -2.99 |
| | 1.0 | +0.151 | +0.120 | +0.088 | +0.056 | | | -3.06 |
| | 2.0 | +0.136 | +0.103 | +0.067 | +0.029 | | | -3.44 |
| | 3.0 | +0.123 | +0.085 | +0.041 | +0.005 | | | -3.84 |
| | 4.0 | +0.117 | +0.074 | +0.032 | -0.009 | -0.052 | | -4.06 |
| | 5.0 | +0.113 | +0.066 | +0.028 | -0.020 | | | -4.22 |
| Mg(NO ₃) ₂ | 2.0 | | +0.121 | +0.093 | +0.058 | +0.026 | | -3.09 |
| | 3.0 | | +0.121 | +0.089 | +0.055 | +0.023 | | -3.16 |
| | 3.5 | +0.153 | +0.121 | +0.088 | +0.055 | | | -3.16 |
| CaCl ₂ | 1.0 | | +0.122 | +0.090 | +0.060 | | | -2.99 |
| | 2.0 | +0.146 | +0.107 | +0.072 | +0.035 | +0.001 | | -3.42 |
| | 3.0 | +0.126 | +0.090 | +0.051 | +0.013 | | | -3.65 |
| | 4.0 | +0.120 | +0.075 | +0.039 | -0.006 | | | -3.99 |
| | 5.0 | +0.115 | +0.070 | +0.023 | -0.018 | | | -4.30 |
| CaBr ₂ | 3.0 | | +0.102 | +0.063 | +0.026 | -0.003 | | -3.40 |
| | 5.0 | | +0.102 | +0.063 | +0.021 | -0.007 | | -3.56 |
| Ca(NO ₃) ₂ | 3.0 | +0.161 | +0.125 | +0.087 | +0.053 | | | -3.49 |
| | 5.0 | +0.151 | +0.114 | +0.076 | +0.041 | | | -3.55 |
| SrCl ₂ | 1.0 | +0.153 | +0.121 | +0.087 | +0.054 | | | -3.19 |
| | 2.0 | +0.135 | +0.100 | +0.065 | +0.028 | | | -3.47 |
| | 3.0 | +0.121 | +0.083 | +0.045 | 0.000 | | | -3.65 |
| LiCl | 5.0 | | | | +0.025 | -0.019 | -0.055 | -3.86 |
| | 12.5 | | | +0.020 | -0.016 | -0.065 | | -4.10 |

各種の塩を0.1 M 含むWで得られた $\Delta V_{1/2}$ は0.1M MgCl₂で得られたものとほとんど同じであった。

a) NPは0.03 M CV⁺·TPhB⁻を含む。 b) V vs. TPhE.

表3.1-5 Scales particle thoryによる計算に用いたパラメーター.

| 化学種 | $\alpha_i (\times 10^{-24} \text{ cm}^3)^a$ | Z | σ_i | $\epsilon_i / \text{k}^{-1}$ |
|------------------------------|---|----|---|-------------------------------------|
| Mg ²⁺ | 0.12 | 10 | 0.172 ^b | 116 |
| Ca ²⁺ | 0.531 | 18 | 0.228 ^b | 266 |
| Sr ²⁺ | 1.42 | 36 | 0.264 ^b | 684 |
| Li ⁺ | 0.075 | 2 | 0.264 ^b | 19.5 |
| Cl ⁻ | 3.02 | 18 | 0.334 ^b | 366 |
| Br ⁻ | 4.17 | 36 | 0.370 ^b | 454 |
| NO ₃ ⁻ | 3.6 ^c | 32 | 0.375 ^d , 0.384 ^e | 318 ^d , 274 ^e |
| H ₂ O | 1.444 | 10 | 0.275 | 289 |
| CH ₂ | 1.91 ^f | 8 | 0.319 ^g | 162 |

a) 文献72より引用. b) 文献73より引用. c) モル屈折率から推定した[17]. d) Mg(NO₃)₂に対する値. e) Ca(NO₃)₂に対する値.

f) n-alkaneの α_i から見積った[73]. g) van der Waals体積から見積った[74].

表3.2-1 $M(PO)_n^z$ の抽出における抽出平衡定数 K_{ex} と n .

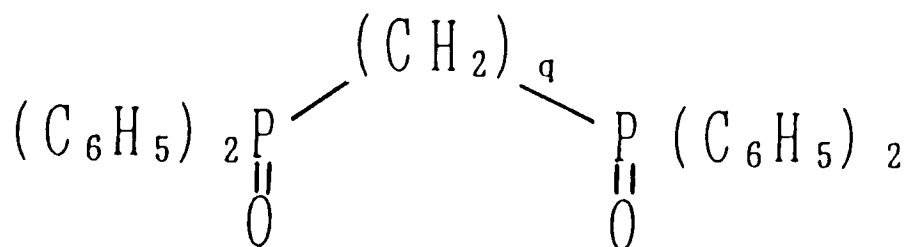
| $\frac{(C_M^0)^a}{\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}}$ | NB中の PO^b | | Mg^{2+} | Ca^{2+} | Sr^{2+} | Ba^{2+} |
|---|-------------|---------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 10^{-5} | BDPPM | $\log K_{ex}$ | 4.8 | 7.7 | 6.3 | 8.9 |
| | | n | 3.0 | 3.0 | 4.0 | 5.0 |
| | BDPPE | $\log K_{ex}$ | | 4.4 | -0.6 | |
| | | n | | 3.0 | 4.0 | |
| | TDPPM | $\log K_{ex}$ | 2.8 | 3.0 | 3.1 | 3.3 |
| | | n | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 |
| 1 | BDPPM | n | 2.0 | 2.0 | 2.1 | 1.9 |
| | BDPPE | n | | 2.2 | | |
| | TDPPM | n | 1.8 | 1.9 | 1.9 | 1.7 |

a) 水相中の M^z の初期濃度. b) NB中の PO の濃度は 5×10^{-5} から 10^{-2} M.

表3.2-2 Phosphine oxide類によって促進された M^z からNBへの M^z のイオン移動
半波電位^b.

| M^z | NB中のPO | NB中のPO濃度 | | | | | | n |
|----------------------|--------|---------------------|---------------------|---------------------|----------------------|---------------------|---------------------|-----|
| | | 10^{-4} | 2×10^{-4} | 5×10^{-4} | 10^{-3} | 2×10^{-3} | 5×10^{-3} | |
| $Mg^{2+}(Cl^-)^c$ | BDPPM | | -0.072 | -0.080 | -0.091 | | | 1.9 |
| $Mg^{2+}(SO_4^{2-})$ | | -0.015 | -0.023 | -0.035 | | | | 2.0 |
| $Ca^{2+}(Cl^-)$ | | -0.155 | -0.162 | -0.175 | | | | 2.0 |
| $Sr^{2+}(Cl^-)$ | | -0.032 | -0.043 | -0.057 | -0.068 | | | 2.1 |
| $Ba^{2+}(Cl^-)$ | | -0.040 | -0.049 | -0.061 | -0.076 | | | 2.2 |
| $Li^+(SO_4^{2-})$ | | | | -0.005 | -0.011 | -0.016 | | 1.3 |
| $Na^+(SO_4^{2-})$ | | | | +0.093 ^d | +0.082 ^d | +0.073 ^d | | 1.6 |
| $K^+(SO_4^{2-})$ | | | | +0.040 ^d | +0.034 ^d | | | 1.3 |
| $Rb^+(SO_4^{2-})$ | | | | +0.020 ^d | +0.010 ^d | +0.004 ^d | | 1.4 |
| $Cs^+(SO_4^{2-})$ | | | | +0.040 ^d | +0.030 ^d | +0.020 ^d | | 1.6 |
| $H^+(SO_4^{2-})$ | | | | +0.075 ^d | | | | |
| $Mg^{2+}(Cl^-)$ | BDPPE | +0.068 ^d | +0.052 ^d | +0.040 ^d | +0.025 | | | 2.4 |
| $Mg^{2+}(SO_4^{2-})$ | | +0.113 ^d | +0.098 ^d | +0.080 ^d | +0.065 | | | 2.6 |
| $Ca^{2+}(Cl^-)$ | | -0.012 | -0.025 | -0.034 | -0.040 | -0.055 | | 2.0 |
| $Sr^{2+}(Cl^-)$ | | | +0.090 ^d | +0.077 ^d | +0.055 ^d | +0.047 ^d | | 2.5 |
| $Ba^{2+}(Cl^-)$ | | | | +0.120 ^d | +0.111 ^d | +0.100 ^d | | 2.1 |
| $Li^+(SO_4^{2-})$ | | | | +0.123 ^d | +0.119 ^d | +0.115 ^d | +0.111 ^d | 1.2 |
| $Mg^{2+}(Cl^-)$ | TDPPM | -0.050 | -0.058 | -0.067 | | | | 1.9 |
| $Mg^{2+}(SO_4^{2-})$ | | -0.010 | -0.019 | -0.029 | | | | 1.9 |
| $Ca^{2+}(Cl^-)$ | | -0.054 | -0.064 | -0.075 | | | | 2.0 |
| $Sr^{2+}(Cl^-)$ | | -0.067 | -0.076 | -0.087 | | | | 2.0 |
| $Ba^{2+}(Cl^-)$ | | -0.087 | -0.097 | -0.103 | | | | 1.7 |
| $Li^+(SO_4^{2-})$ | | +0.059 ^d | +0.058 ^d | +0.057 ^d | +0.052 ^d | +0.053 ^d | +0.054 ^d | 1.1 |
| $Na^+(SO_4^{2-})$ | | | | -0.025 ^d | -0.015 ^d | | | 1.6 |
| $Mg^{2+}(Cl^-)$ | TPDPDO | | | | >+0.250 ^d | | | |
| $Ca^{2+}(Cl^-)$ | | | | | | +0.250 ^d | | |
| $Ba^{2+}(Cl^-)$ | | | | | | +0.210 ^d | | |
| $Mg^{2+}(SO_4^{2-})$ | TOPO | | | | | | +0.213 ^d | |
| $Li^+(SO_4^{2-})$ | | | | | | | +0.174 ^d | |

a) 水相は M^z の塩を1 M 含む. b) V vs. TPhE [8]. c) 括弧の中の陰イオンは水相の塩の中の M^z の対イオンである. d) 本文を参照せよ.



q=0: Tetraphenyldiphosphine P,P'-dioxide
(TPDPD0)

q=1: Bis(diphenylphosphinyl)methane
(BDPPM)

q=2: Bis(diphenylphosphinyl)ethane
(BDPPE)

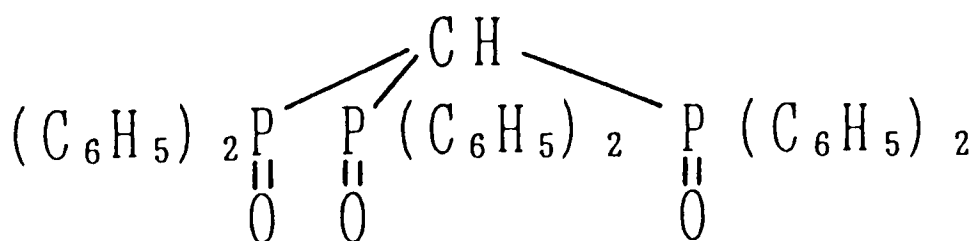


図1-1 用いたphosphine oxide類(P0)の構造.

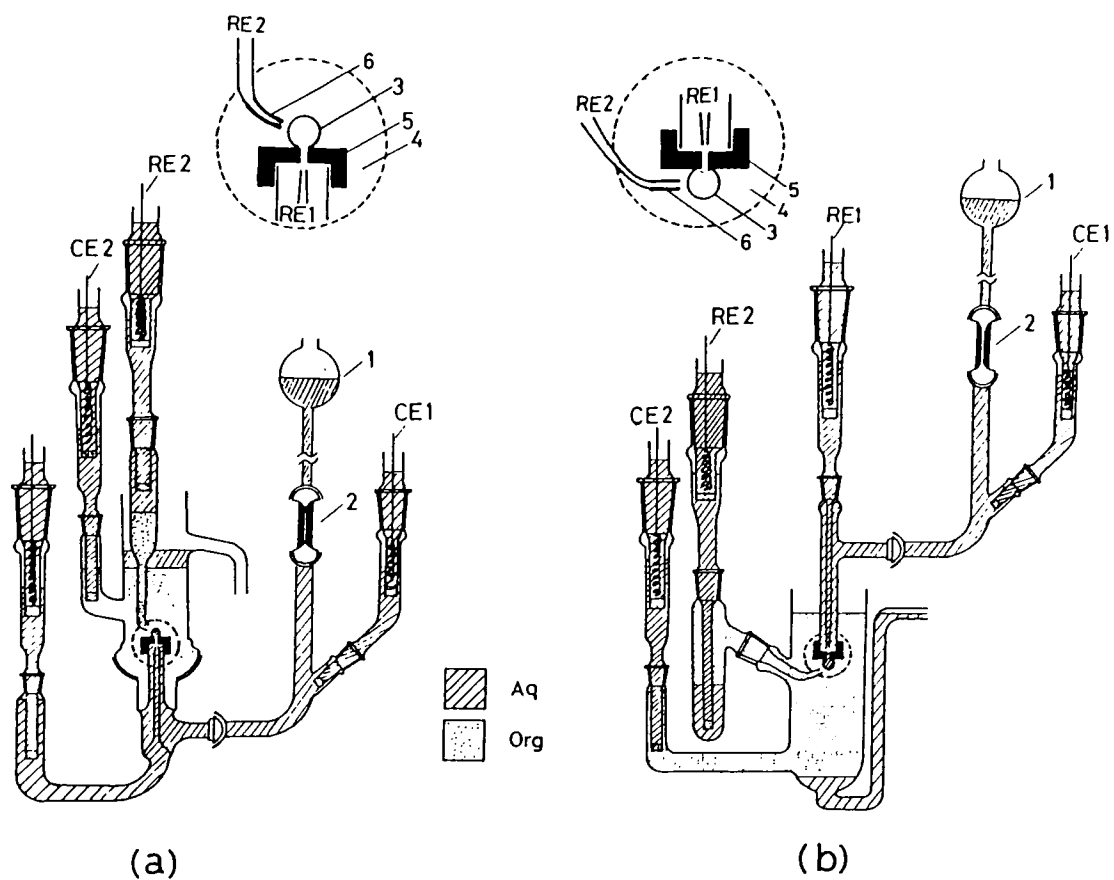


図2.1-1 液々界面イオン移動ポーラログラフ用セル

(a) 水相(W)の比重が有機相(Org)の比重より大きい場合($d_w > d_{org}$)用のセル、
 (b) $d_{org} > d_w$ 用のセル。 (1)水溶液だめ、(2)ガラスキャピラリー、(3)水溶液滴、
 (4)有機相、(5)テフロン製キャピラリー、(6)テフロン製ルギン管。

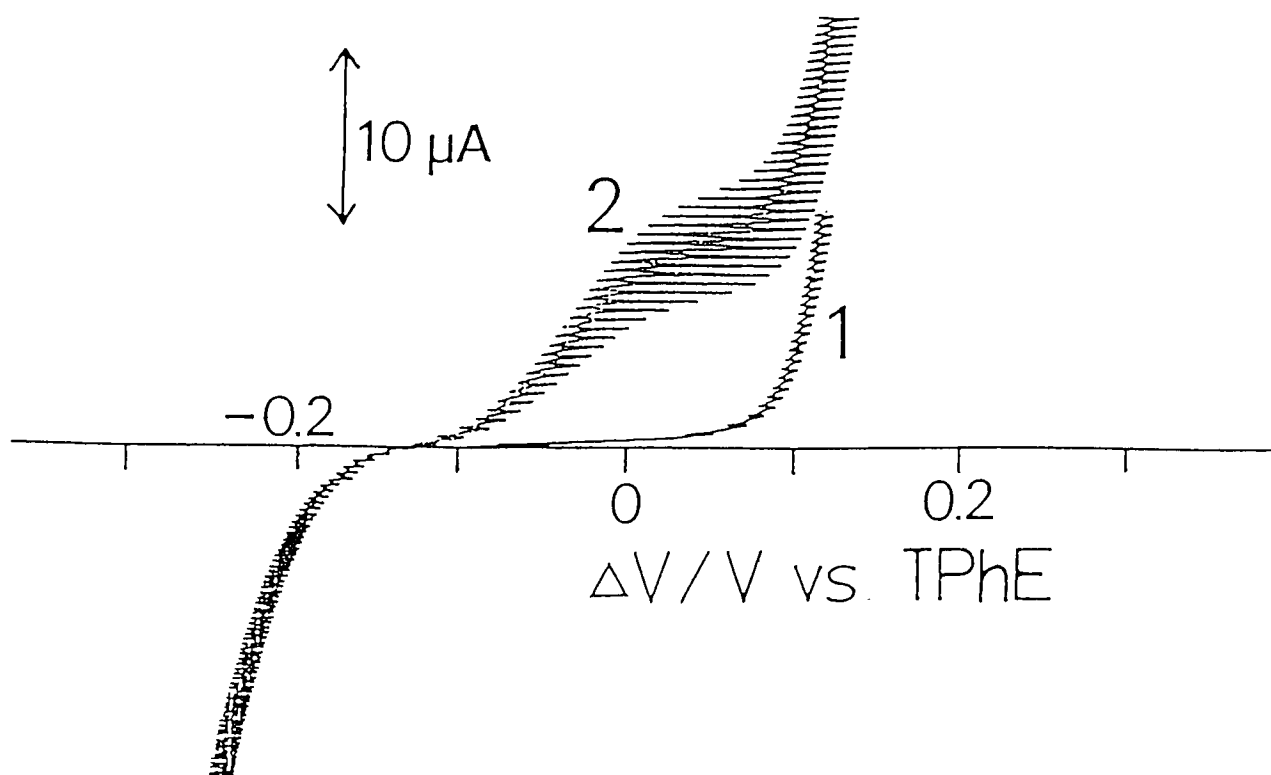


図3.1-1 5×10^{-4} M の Na^+ と 5 M の MgCl_2 を含む水相(W)から 0.03 M $\text{CV}^+ \cdot \text{TPhB}^-$ と 5×10^{-3} M の dibenzo-18-crown-6 を含む 2-ニトロベンゼン(NP)への Na^+ の移動のポーラログラム. (1) 残余電流、(2) W から NP への Na^+ の移動.

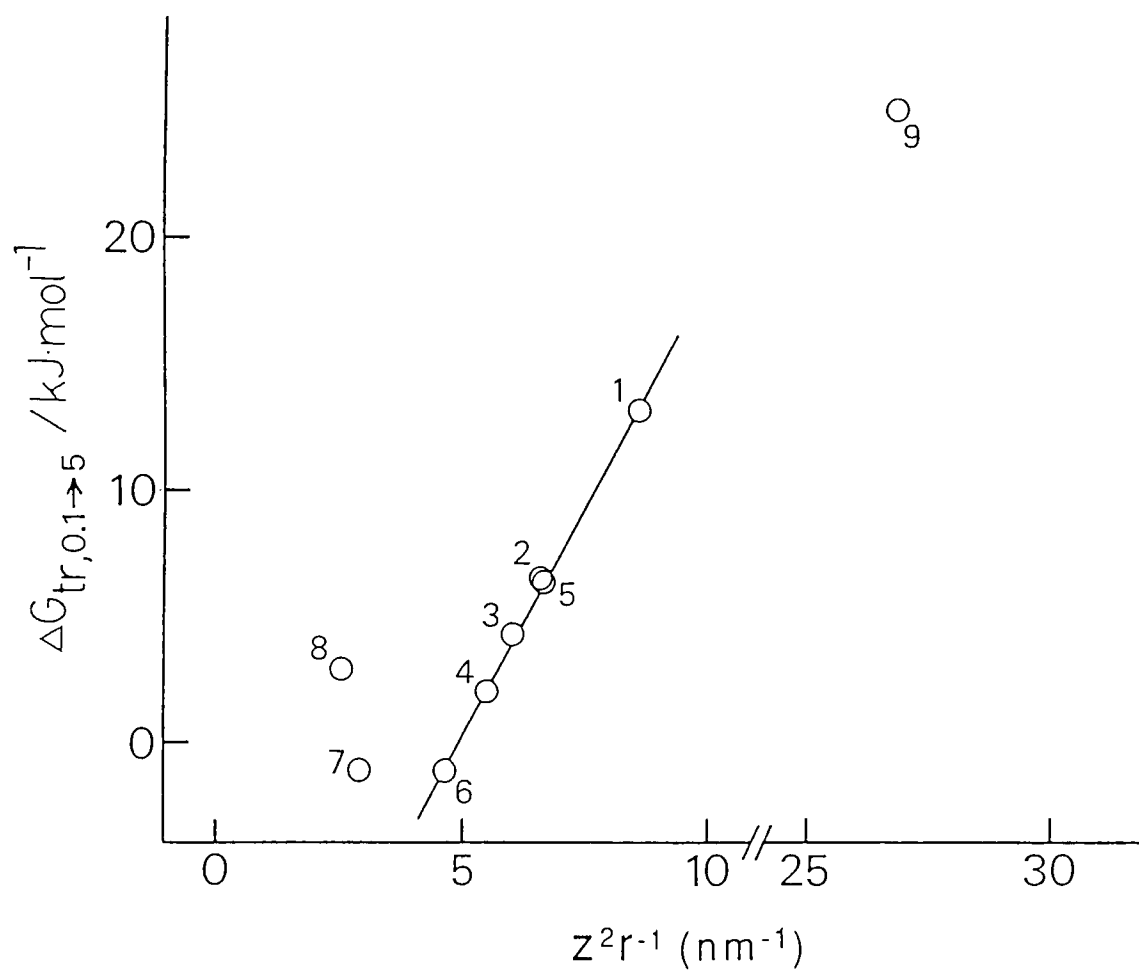


図3.1-2 0.1 M MgCl₂を含むWから5 M MgCl₂を含むWへのイオン移動エネルギー

$\Delta G_{tr,0.1 \rightarrow 5}$ とイオン半径(r)の関係.

イオン: (1)Na⁺, (2)K⁺, (3)Rb⁺, (4)Cs⁺, (5)NH₄⁺, (6)TMA⁺, (7)TMA⁺, (8)TEA⁺, (9)Ba²⁺. 用いたイオン半径は表3.1-1に示した.

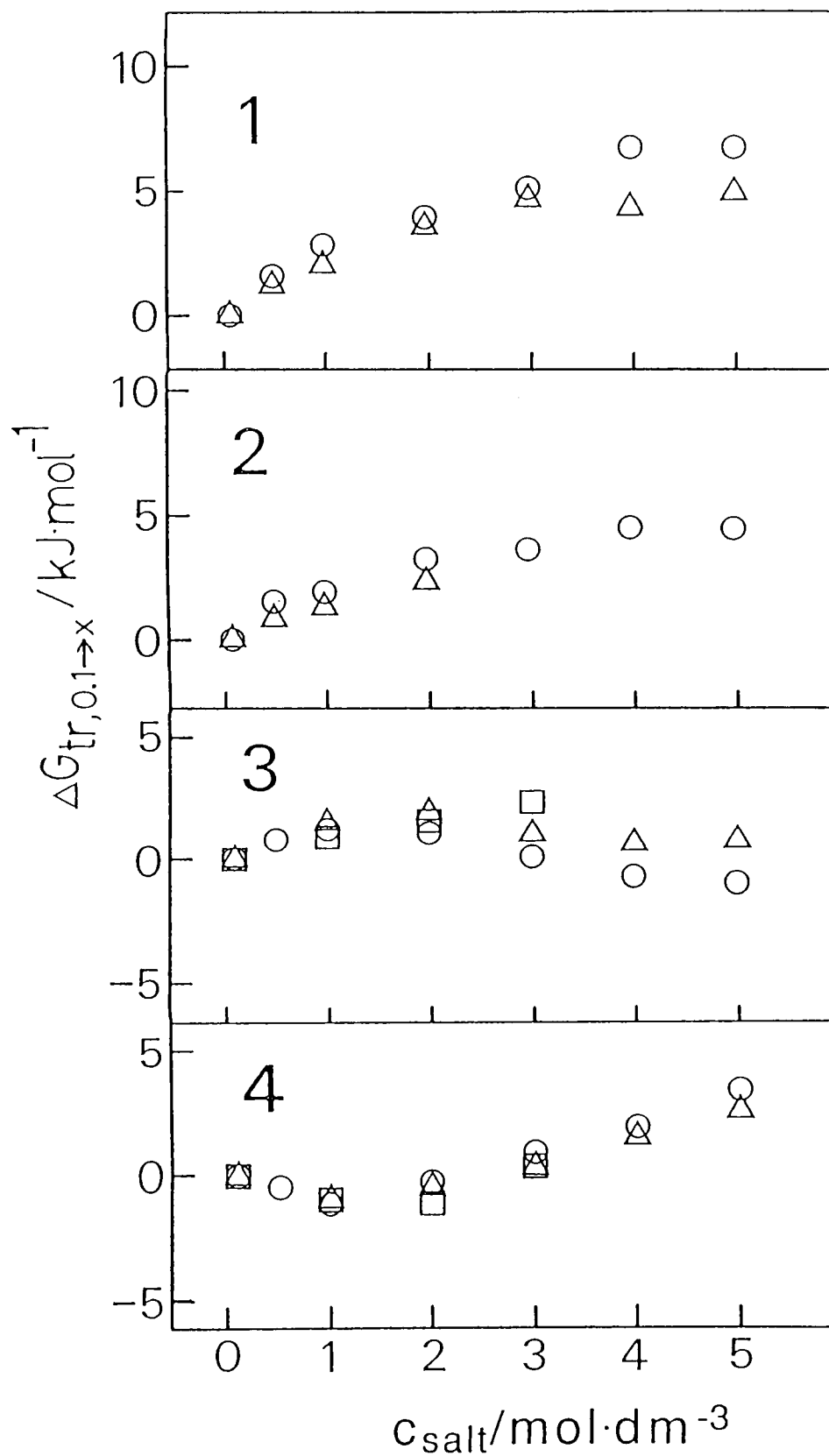


図3.1-3 0.1 M の塩酸塩を含むWから同じ塩をx M 含むWへのイオン移動エネルギー $\Delta G_{tr,0.1 \rightarrow x}$. イオン: (1) K^+ , (2) Rb^+ , (3) TMA^+ , (4) ClO_4^- .
W中の塩: MgCl_2 (O), CaCl_2 (Δ), SrCl_2 (\square).

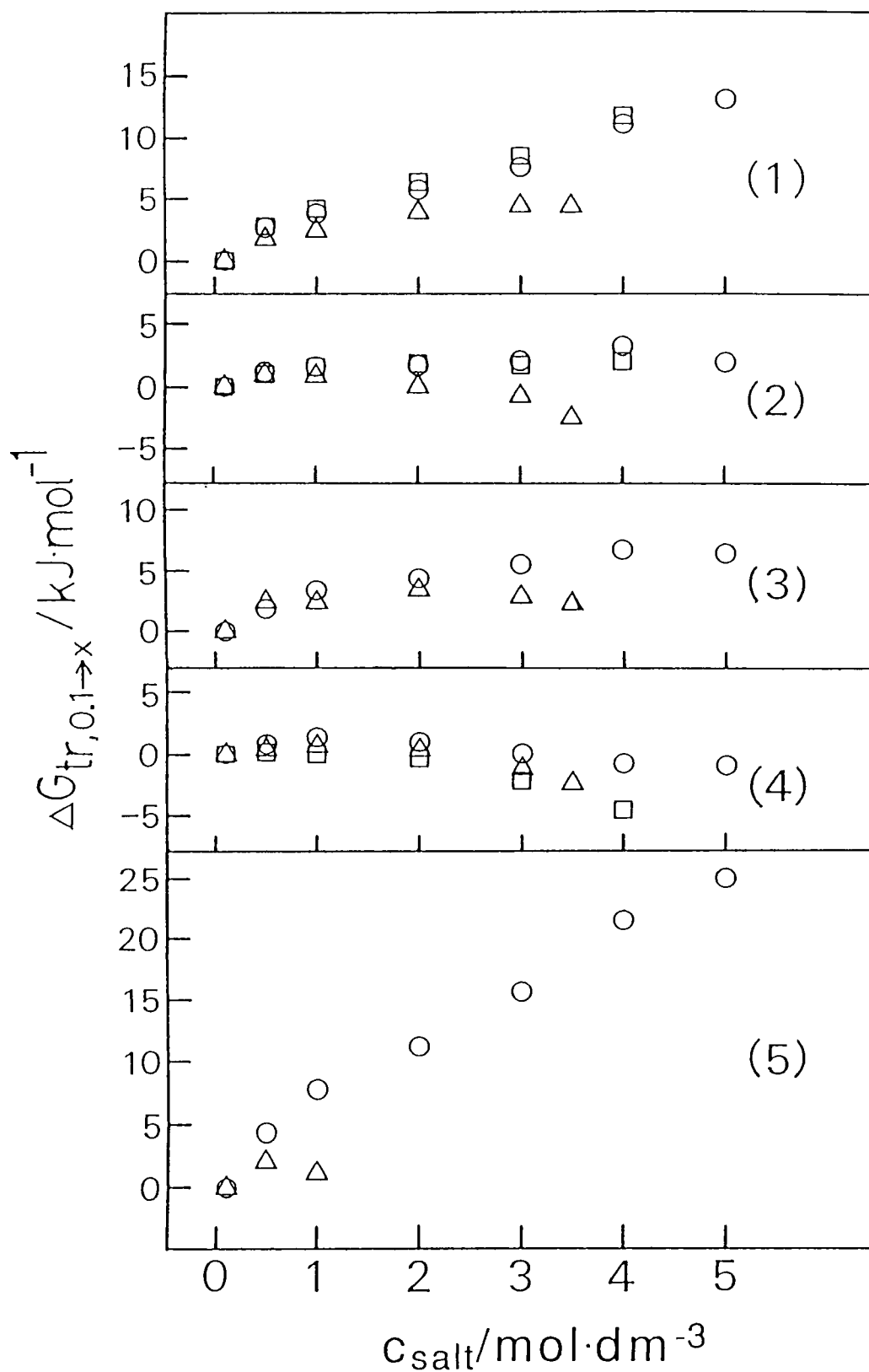


図3.1-4 0.1 M のMg塩を含むWから同じ塩を5 M 含むWへのイオン移動エネルギー $\Delta G_{tr,0.1 \rightarrow x}$. イオン: (1) Na^+ , (2) Cs^+ , (3) NH_4^+ , (4) TMA^+ , (5) Ba^{2+}
W中の塩: MgCl_2 (○), MgBr_2 (△), $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ (□).

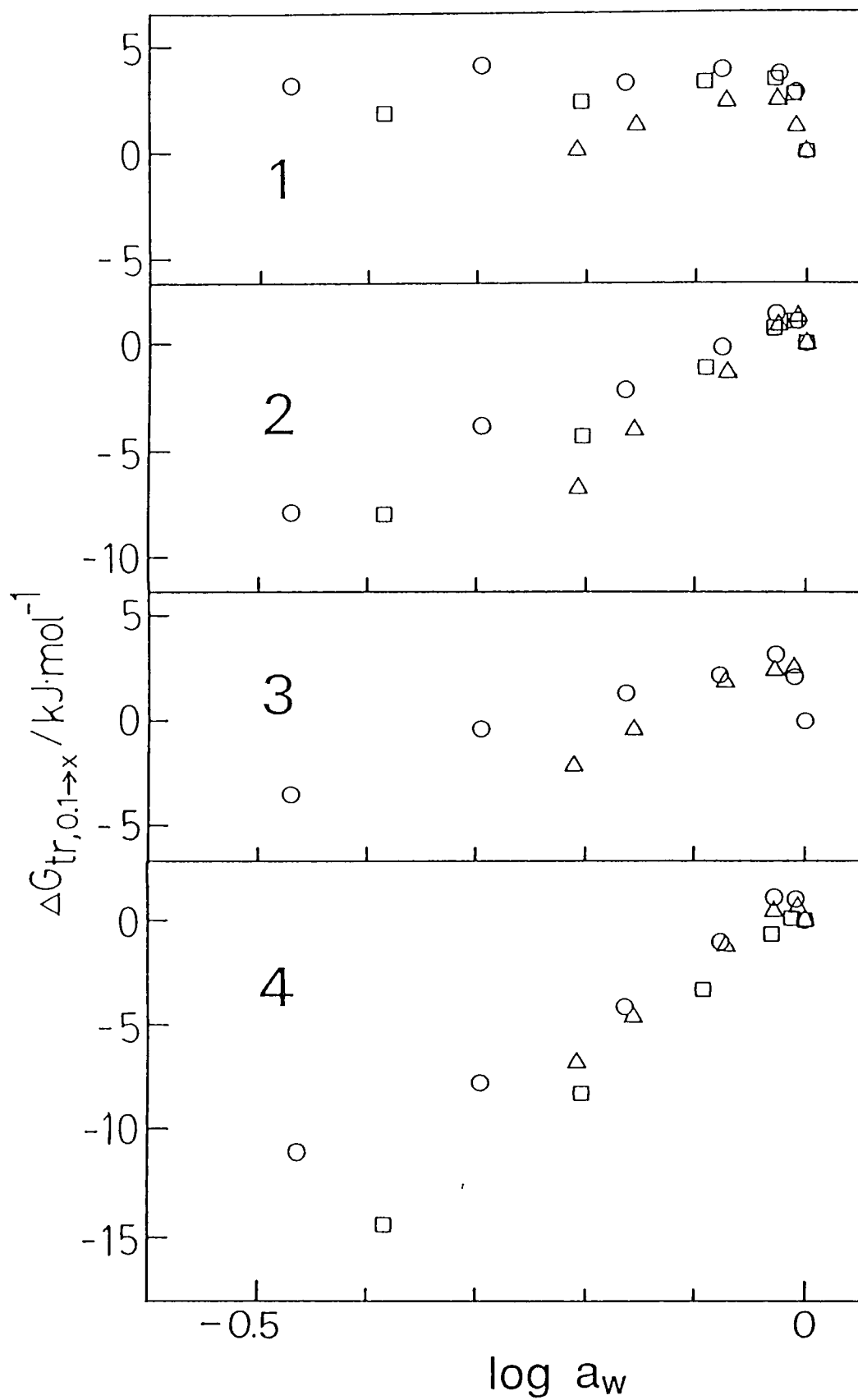


図3.1-5 平均活量係数で補正した $\Delta G_{tr,0.1 \rightarrow x}$ と水の活量(a_w)の関係。
 イオン：(1) Na^+ ，(2) Cs^+ ，(3) NH_4^+ ，(4) TMA^+ ． W中の塩： MgCl_2 (○)，
 MgBr_2 (Δ)， $\text{Mg(NO}_3)_2$ (□)．

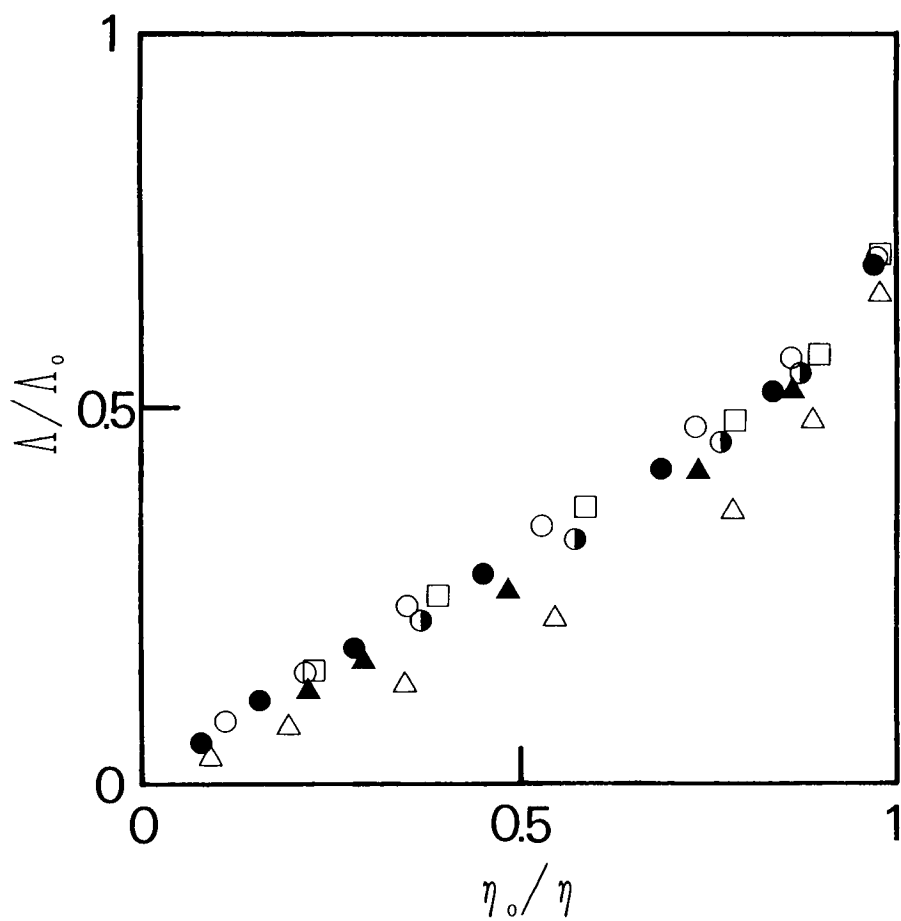


図3.1-6 相対粘度(η_0/η)と相対モル電導度(Λ/Λ_0)の関係. η と η_0 あるいは Λ と Λ_0 はそれぞれ、塩溶液と無限希薄溶液の粘度あるいはモル電導度である.
 塩: MgCl_2 (●), CaCl_2 (○), SrCl_2 (◐), CaBr_2 (□),
 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ (▲), $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (△).

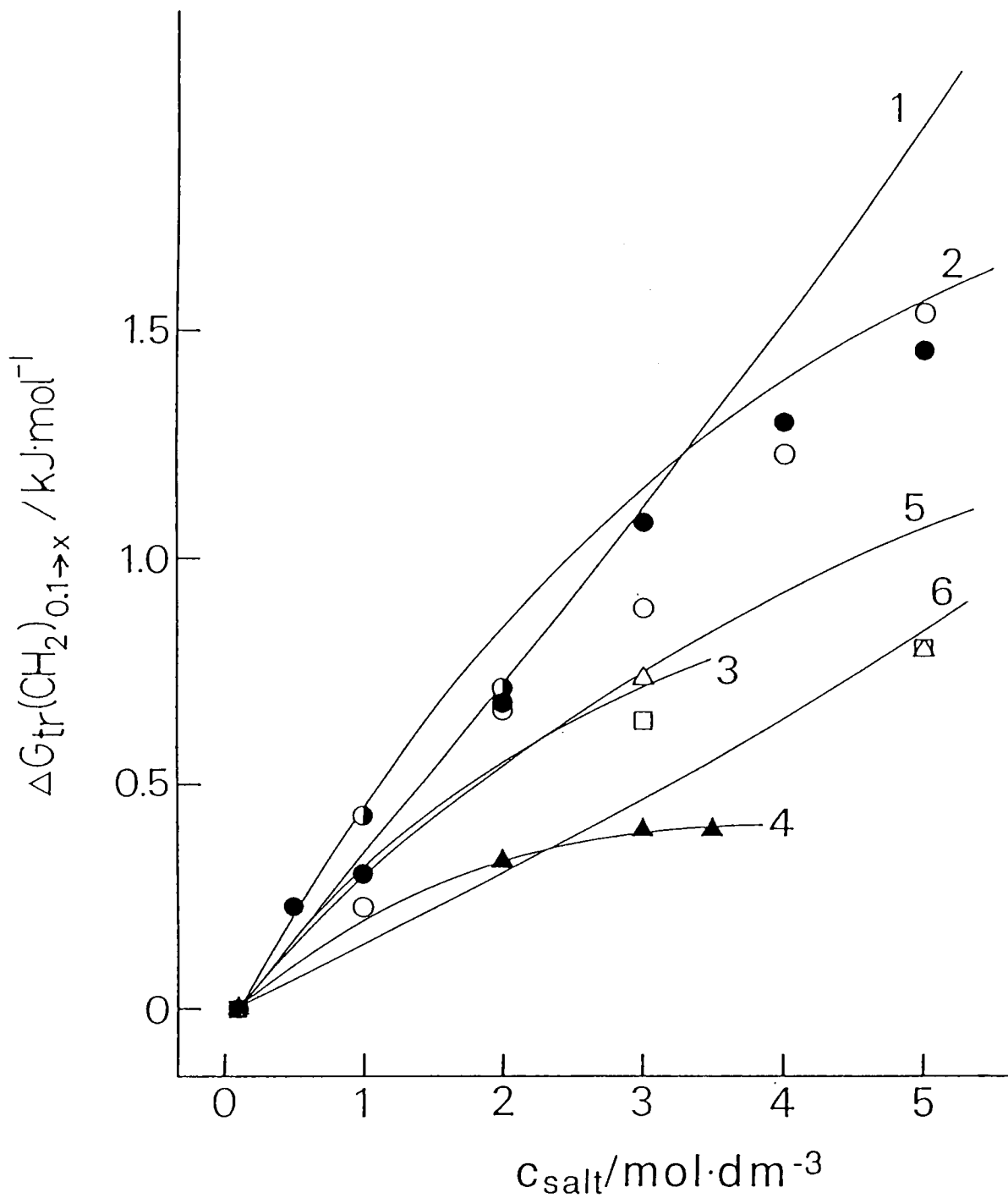


図3.1-7 0.1 M の塩を含むWから同じ塩をx M 含むWへの CH_2 の移動エネルギー $\Delta G_{\text{tr}}(\text{CH}_2)_{0.1 \rightarrow x}$. W中の塩: MgCl_2 (●), CaCl_2 (○), SrCl_2 (○), $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ (▲), $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (△), CaBr_2 (□). 曲線1から6: 式(3.1-15), (3.1-16), (3.1-21)を用いて表3.1-4の値を使って計算した. 塩: (1) MgCl_2 , (2) CaI_2 , (3) SrCl_2 , (4) $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, (5) $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, (6) CaBr_2 .

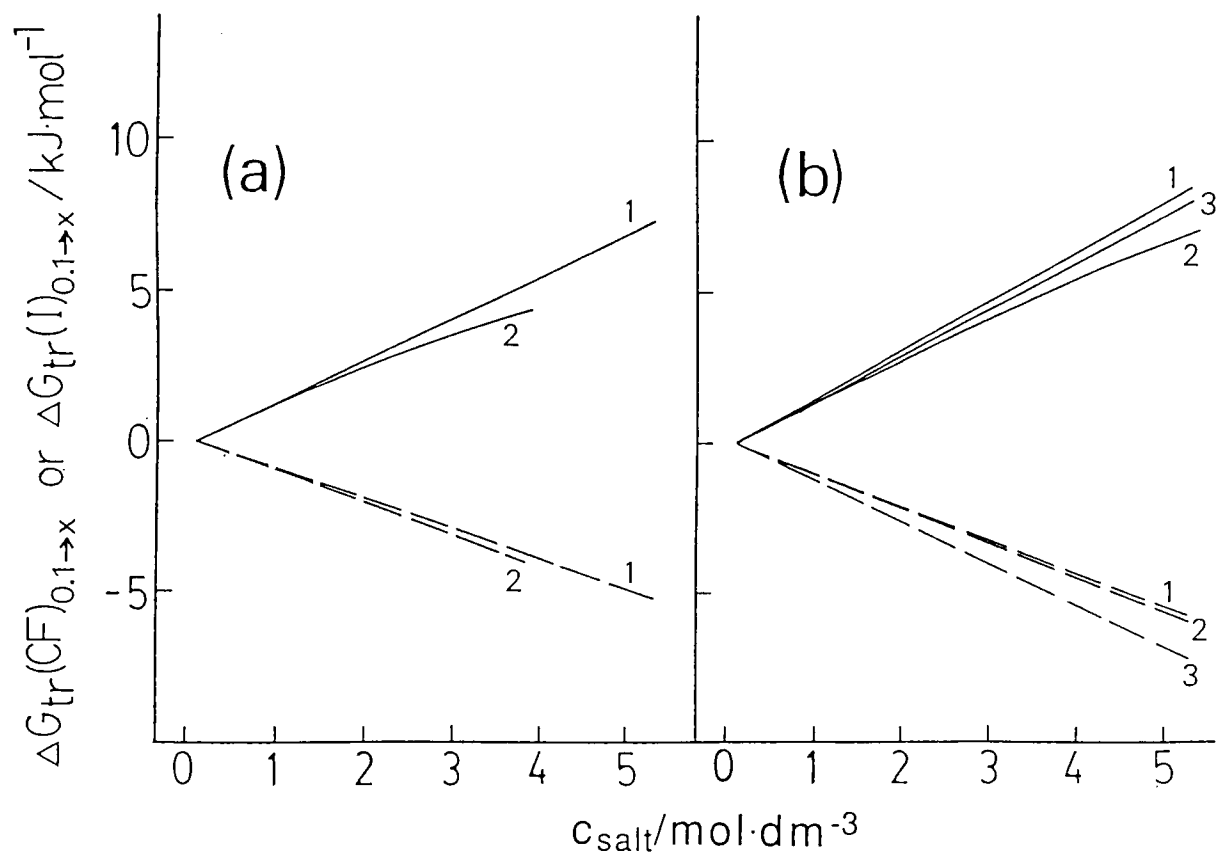


図3.1-8 0.1 M の塩を含むWから同じ塩をx M 含むWへのCH₂の移動エネルギーへのcavity formation による寄与 $\Delta G_{tr}(CF)_{0.1 \rightarrow x}$ と相互作用エネルギーによる寄与 $\Delta G_{tr}(I)_{0.1 \rightarrow x}$ (それぞれ、式3.1-15(——)と3.1-16(---)で計算した)
 塩: (a)-1 MgCl₂, (a)-2 Mg(NO₃)₂, (a)-3 MgBr₂, (b)-1 CaCl₂,
 (b)-2 Ca(NO₃)₂, (b)-3 CaBr₂.

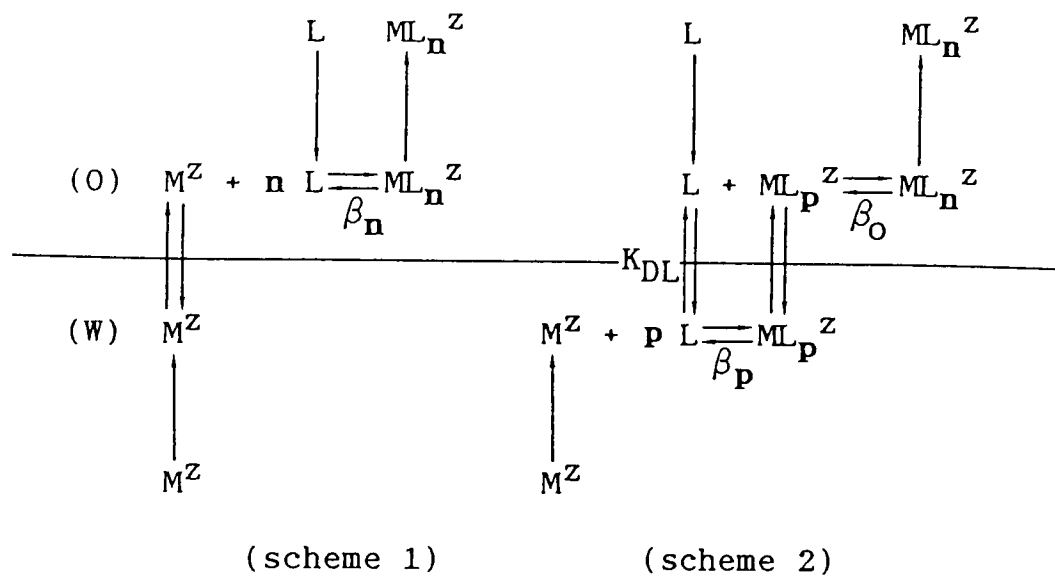


図3.2-1 金属イオン(M^Z)の水相(W)/有機相(Org)界面移動の中性配位子(L)による促進機構

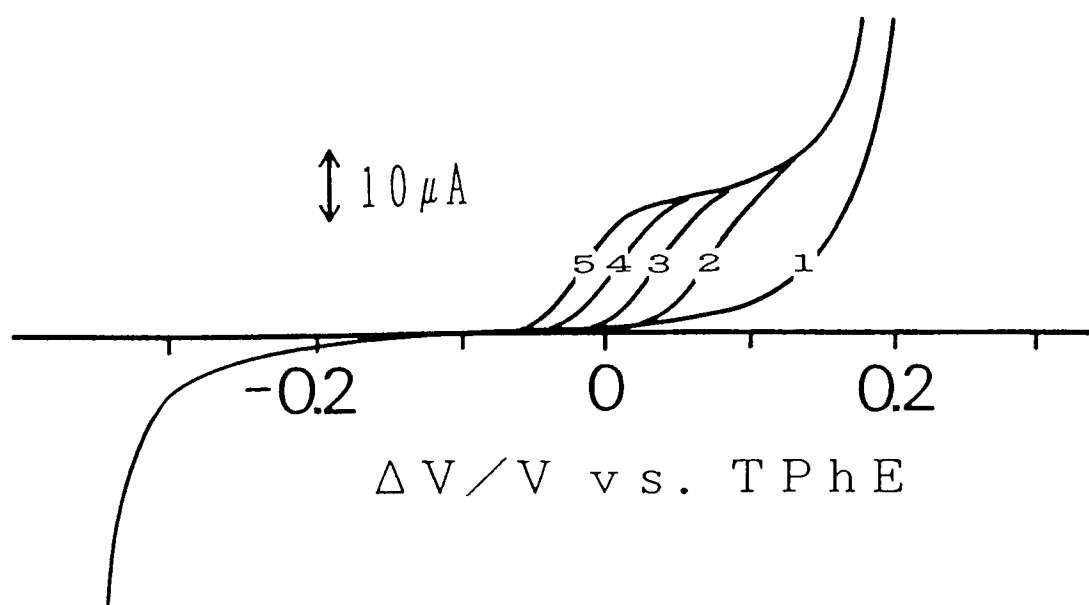


図3.2-2 10^{-4} M の Ca^{2+} と 0.05 M Na_2SO_4 を含む W から BDPPE と 0.05 M $\text{CV}^+ \cdot \text{TPhB}^-$ を含むニトロベンゼン(NB)への Ca^{2+} の移動のポーラログラム. NB 中の BDPPE 濃度: (1) 0, (2) 2×10^{-3} , (3) 5×10^{-3} , (4) 10^{-2} , (5) 2×10^{-2} M.

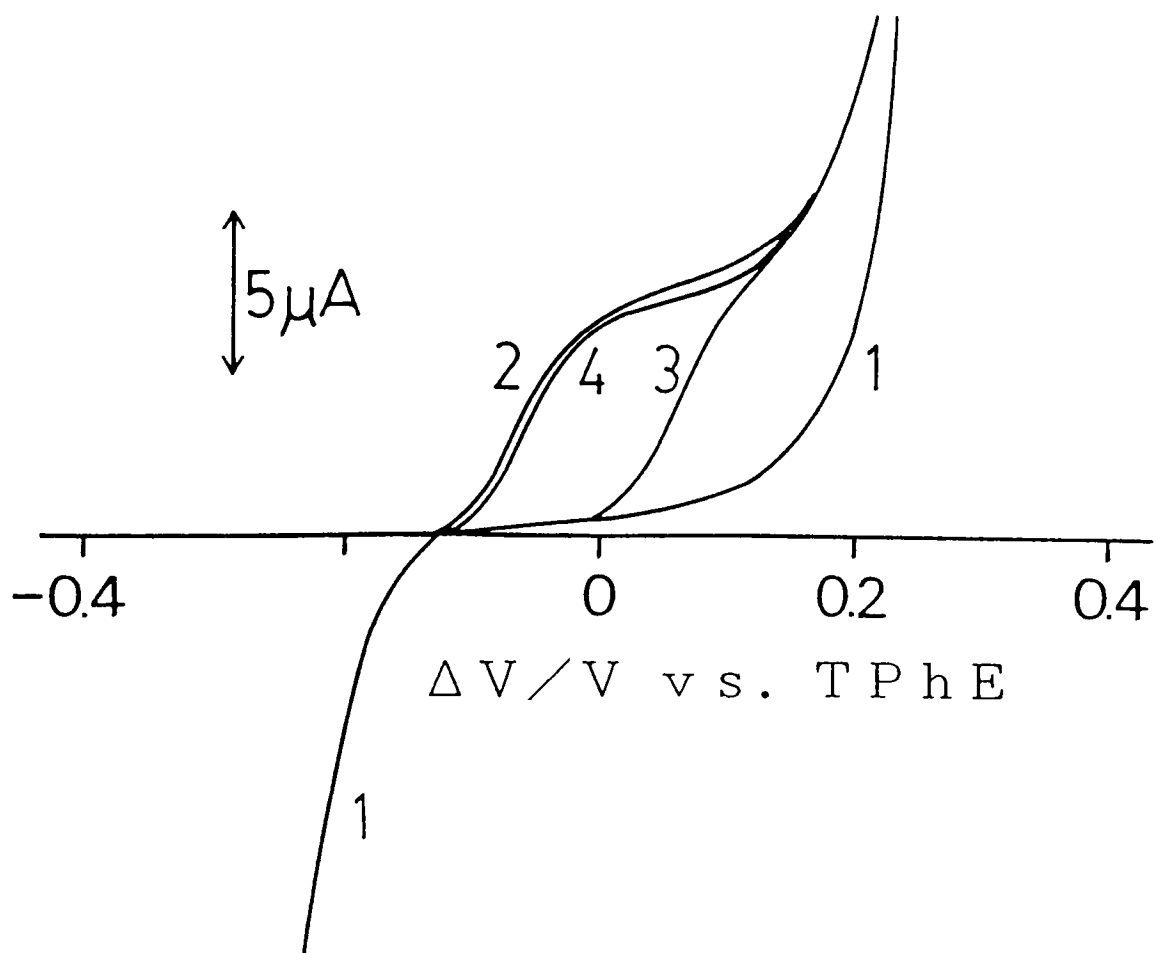


図3.2-3 1 M $MgSO_4$ を含むWから0.05 M の $CV^+ \cdot TPhB^-$ と 2×10^{-4} M のPOを含むNBへの Mg^{2+} の移動ポーラログラム. NB中のPO: (1) none, (2) BDPPM, (3) BDPPE, (4) TDPPM.

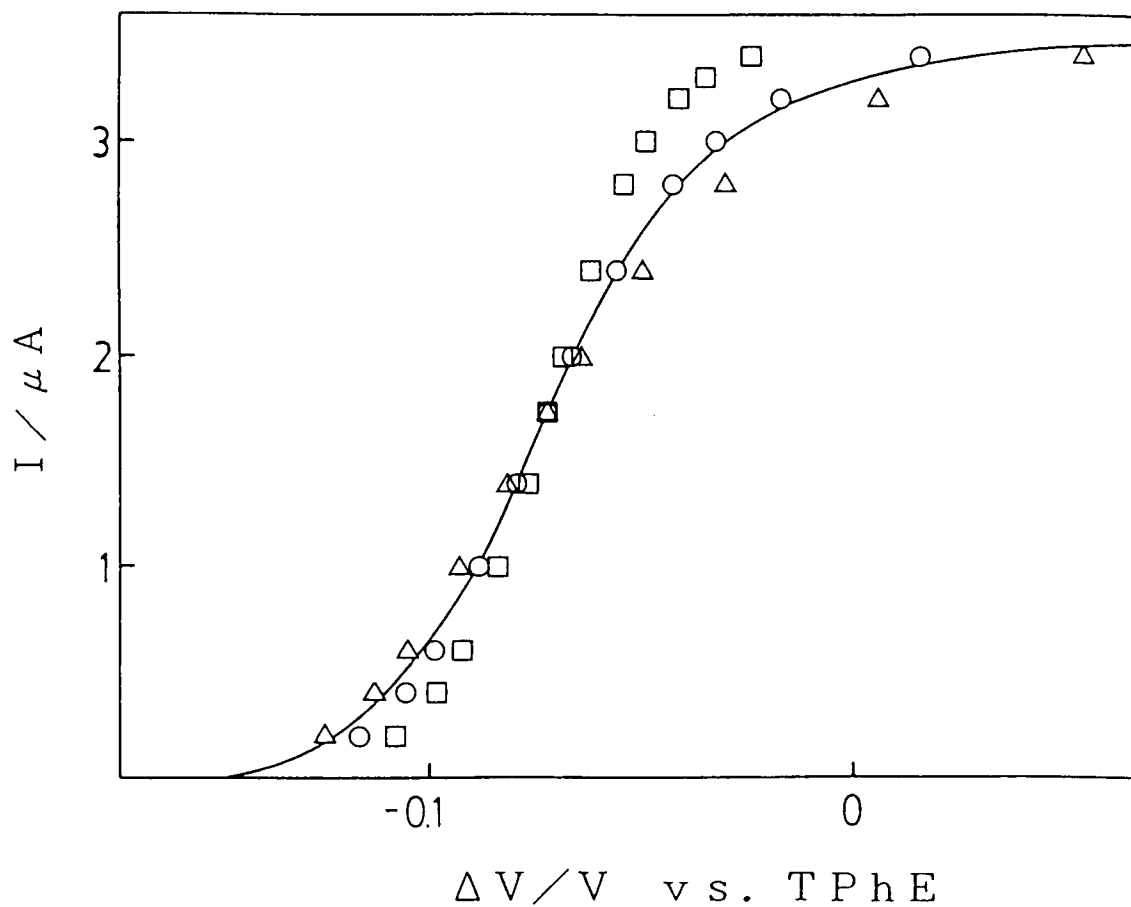


図3.2-4 式(3.2-14)あるいは(3.2-20)から計算されるBDPPMによって促進された M^{2+} のOrgへの移動に対する電流-電位曲線. 曲線1(□), 2(○), 3(Δ):それぞれ $Mg(BDPPM)_n^{2+}$ 中の n を1, 2, 3と仮定して計算した. 曲線4(—):実測した曲線.

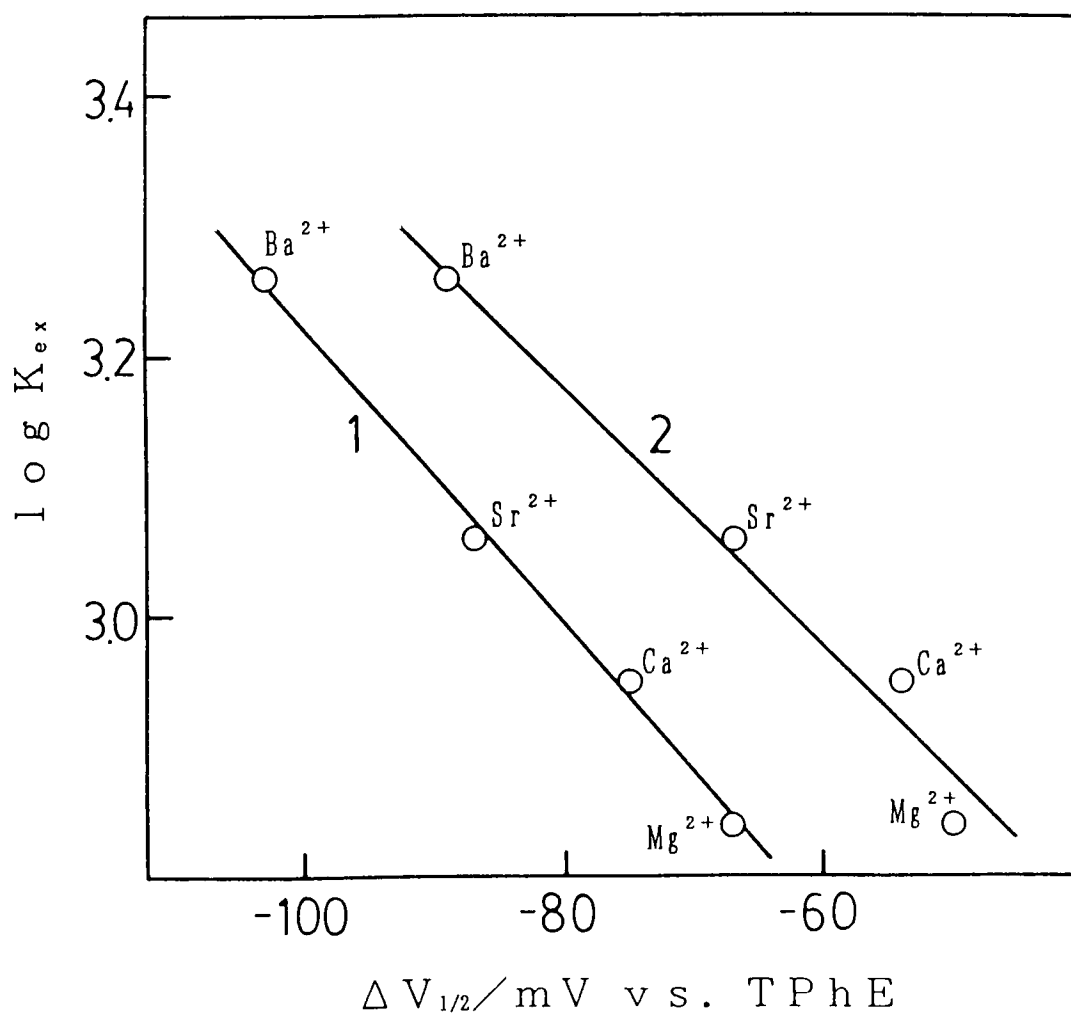


図3.2-5 TDPPMを用いて $C_{\text{TDPPM}}^0 (5 \times 10^{-5} - 10^{-2} \text{ M}) \gg C_{\text{TDPPM}}^0 (10^{-5} \text{ M})$ の条件下で得られた $\log K_{ex}$ と $C_M^0 (1 \text{ M}) \gg C_{\text{TDPPM}}^0$ で得られた M^{2+} の促進移動の $\Delta V_{1/2}$ の関係.
 $\Delta V_{1/2}$ 測定の際の C_{TDPPM}^0 : (1) 5×10^{-4} , (2) 10^{-4} .

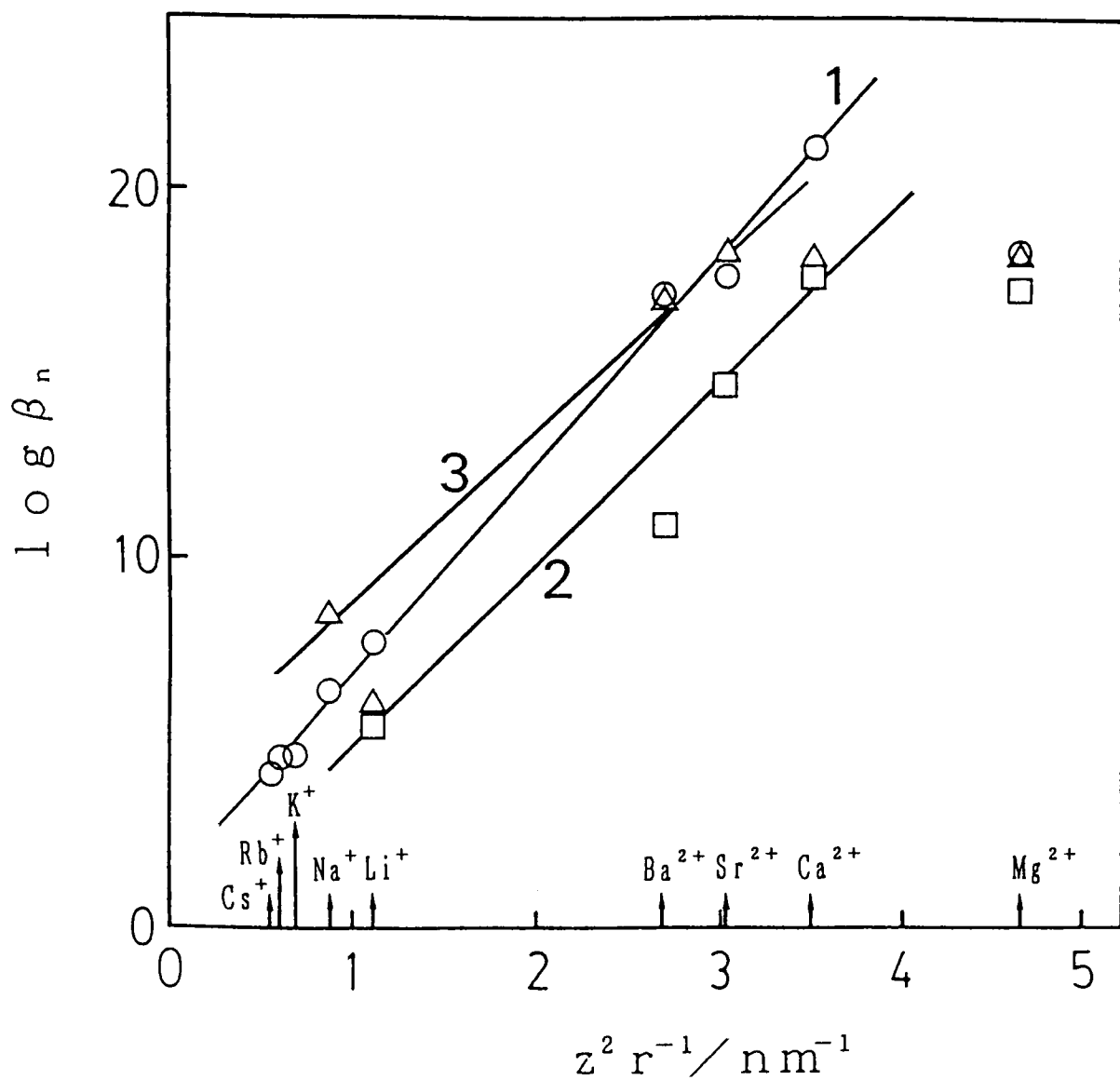


図3.2-6 イオン半径が r の各種の M^{2+} の $\log \beta_n$ と $z^2 r^{-1}$ の関係. β_n : NB中の $M(\text{PO})_n$ の全安定度定数. PO: 曲線1 BDPPM (○), 2 BDPPE (□), 3 TDPPM (△).